

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

Кафедра електронних приладів та пристроїв

«На правах рукопису»
УДК 621.311.243

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри, проф., д.т.н.
_____ Л.Д. Писаренко
“ ____ ” _____ 2019 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 171 –Електроніка
Спеціалізація «Електронні прилади та пристрої»

на тему: «Система електрозабезпечення приватного будинку на основі
сонячної енергії»

Виконав:

Студент 6 курсу, гр. ДЕ-71мп

Закрева О.В.

Науковий керівник:

Професор, д. т. н.

Кузьмичев А.І.

Нормоконтроль:

Доцент, канд. техн. наук., доцент

Чадюк В.О.

Рецензент:

Доцент кафедри мікроелектроніки,
канд.техн. наук , доцент

Орлов А.Т.

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2019

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет (інститут) _____ Е л е к т р о н і к и

Кафедра _____ Електронні прилади та пристрої

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – **171– Електроніка (Електронні прилади та пристрої)**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри, проф., д.т.н.

_____ Л.Д. Писаренко

«__» _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Закреві Олександрові Віталійовичу

1. Тема дисертації «Система електрозабезпечення приватного будинку на основі сонячної енергії»

і науковий керівник дисертації Кузьмичев Анатолій Іванович, професор, д.т.н. затверджені наказом по університету від «_____» _____ 2019 р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації: «_10_» грудня 2019 р.

3. Об'єкт дослідження: сонячні елементи з плазмонними ефектами

4. Предмет дослідження: вплив параметрів плазмонних металевих наночастинок на ефективність перетворення енергії сонячними елементами. Методика розрахунку діелектричних параметрів наночастинок сферичної форми.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Огляд науково-технічної літератури по застосуванню плазмонних наночастинок в сонячних елементах. Обґрунтування способів розміщення наночастинок в структурі сонячних елементів. Вибір та дослідження фізико-математичної моделі діелектричної функції наночастки в вакуумі. Розрахунок залежності діелектричної функції від різних сфероїдних форм наночастинок. Розрахунок розсіювання світла в залежності від різних розмірів наночастинок. Розрахунок залежності поглинальної потужності наночастинок в залежності від відстані між ними.

Огляд технологічного процесу виготовлення сонячного елемента з плазмонними наночастками.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:.
результати моделювання та розрахунків поглинання та розсіювання світла плазмонними частками. Плакати з алгоритмами розрахунків, графіками тощо.

7. Перелік публікацій:

8. Дата видачі завдання: 12.09.2019

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Огляд науково-технічної літератури по застосуванню плазмонних наночастинок в сонячних елементах.	10.10.2019	
2.	Обґрунтування способів розміщення наночастинок в структурі сонячних елементів	10.10.2019	
3.	Вибір та дослідження фізико-математичної моделі діелектричної функції наночастки в вакуумі	10.11.2019	
4	Розрахунок залежності діелектричної функції від різних сфероїдних форм наночастинок	10.11.2019	
5	Розрахунок розсіювання світла в залежності від різних розмірів наночастинок	10.11.2019	
6	Розрахунок залежності поглинальної потужності наночастинок в залежності від відстані між ними	20.11.2019	
7	Огляд технологічного процесу виготовлення сонячного елемента з плазмонними наночастками	30.11.2019	
8	Оформлення пояснювальної записки, плакатів з формулами та графіками, підготовка доповіді	10.12.2019	
9	Підписання дисертації, відправлення на перевірку оригінальності	11.12.2019	
10	Захист дисертації	17.12.2019	

Студент гр. ДЕ-71мп

О.В. Закрева

Науковий керівник дисертації

А.І. Кузьмичев

РЕФЕРАТ

Система електрозабезпечення приватного будинку на основі сонячної енергії / Магістерська дисертація зі спеціальності 171 – Електроніка. Закрева Олександр Віталійович.

«КПІ ім. Ігоря Сікорського». Факультет електроніки, кафедра «Електронні прилади та пристрої». Група ДЕ-71мп. – К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2019. – 105 с., іл. 42, табл. 2.

Ключові слова: плазмонний сонячний елемент; наночастка; локалізований поверхневий плазмонний резонанс; діелектрична функція; спектр.

Короткий зміст роботи: В магістерській дисертації представлено огляд науково-технічної літератури по застосуванню плазмонних металевих наночасток в сонячних елементах. Показано перспективи використання таких пристроїв для енергетичній галузі в виробництві побутових та промислових приладів. Приведено результати розробки та дослідження фізико-математичної моделі діелектричної функції металевих наночастинок із золота та срібла, в результаті яких розроблена методика розрахунку потужності поглинання та розсіювання світла наночастками в залежності від різних форм, розмірів та відстані між наночастками. Отримані результати можна використати у подальших дослідженнях плазмонних сонячних елементів. Розрахунок проводився для наночастинок розміщених у вакуумі і довжин хвиль падаючого світла в діапазоні 200 – 800 нм.

АНОТАЦІЯ

В магістерській дисертації представлено огляд науково-технічної літератури по застосуванню плазмонних металевих наночастинок в сонячних елементах. Показано перспективи використання таких пристроїв для енергетичній галузі в виробництві побутових та промислових приладів. Приведено результати розробки та дослідження фізико-математичної моделі діелектричної функції металевих наночастинок із золота та срібла, в результаті яких розроблена методика розрахунку потужності поглинання та розсіювання світла наночастинок в залежності від різних форм, розмірів та відстані між наночастинами. Отримані результати можна використати у подальших дослідженнях плазмонних сонячних елементів. Розрахунок проводився для наночастинок розміщених у вакуумі і довжин хвиль падаючого світла в діапазоні 200 – 800 нм.

SUMMARY

This master's thesis provides an overview of the scientific and technical literature on the using of plasmonic metallic nanoparticles in solar cells. In this work considered using such devices for the energy industry in the production of household and industrial appliances. The results of the research and development of physical and mathematical model of the dielectric function of metal nanoparticles from gold and silver shown in this work. There are results of calculation proposed methodology for calculating the absorption power and the scattering of light by nanoparticles depending on various shapes, sizes and distances between the nanoparticles. This results can be used in further studies the plasmonic solar cells. The calculation was made for nanoparticles arranged in vacuum and the wavelength of the incident light in the range 200 – 800 nm.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП	9
1 ПЕРСПЕКТИВИ ЕЛЕКТРОЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРИВАТНИХ БУДИНКІВ ЗА РАХУНОК ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ	12
1.1 Основні принципи роботи фотоелектричних перетворювачів.....	12
1.2 Типи сонячних елементів та способи підвищення їх ефективності	14
1.2.1 Кристалічний кремній	14
1.2.2 Аморфний гідрований кремній.....	16
1.2.3 Наноструктури на основі кремнію	18
1.2.4 Каскадні сонячні елементи	21
1.2.5 Елементи із концентрованим сонячним випромінюванням.....	23
1.2.6 СЕ на основі напівпровідників сенсibiliзованих барвниками	25
1.2.7 Полімерні сонячні батареї.....	26
1.3 Висновки до розділу	31
2 ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ.....	32
2.1 Аналіз шляхів підвищення ефективності фотоелектричного перетворення за рахунок мінімізації втрат енергії у кремнієвих сонячних елементах	32
2.2 Плазмонні ефекти (поверхневий та локалізований плазмонний резонанс)	38
2.3 Розміщення плазмонних наночастинок в структурі сонячних елементів	43
2.4 Способи створення наноструктур	45
2.4.1 Електронно-променева і іонно-променева літографія	46
2.4.2 Атомна нанолітографія за допомогою оптичних полів	47
2.4.3 Метод атомної камери-обскури.....	48
2.4.4 Формування довільних тривимірних металевих наноструктур за допомогою сфокусованих іонних пучків.....	49
2.4.5 Основні методи хімічного синтезу плазмонних наночастинок	50
2.5 Висновки до розділу	52
3 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСОБІВ ВИГОТОВЛЕННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ.....	54
3.1 Вихідні передумови виготовлення СЕ з плазмонними наночастинами	54
3.2 Виготовлення кристалу кремнію	59

					МРП. 171. 071.003 ПЗ			
Змн	Апк	№ док-м	Підпис	Дата	Система електрозабезпечення приватного будинку на основі сонячної енергії	Літ	Апк	Архивів
Розроб		Закрева О.В						
Перевір		Кузьмичев А.І					6	105
Реценз.						«КПІ ім. Ігоря Сікорського», ФЕЛ, ЕПП, гр. ДЕ-71м		
Н. Контр.		Чадюк В.О.						
Затвердл		Писаренко Д.						

3.3	Легування кремнію	68
3.4	Нанесення шару плазмонних частинок	74
3.5	Висновки до розділу	78
4	ВИБІР ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОПЛАЗМОННИХ СТРУКТУР.....	80
4.1	Магнетронно-розпилювальні системи для осадження металевих наноструктур.....	80
4.2	Імпульсний режим магнетронного розпилення.....	82
4.3	Проблеми дугоутворення і зникаючого аноду при реакційному розпиленні.....	85
4.4	Запобігання дуг приживлені МРС імпульсною напругою	88
4.5	Оптимізація імпульсного режиму на базі аналізу електричної еквівалентної схеми магнетронної системи	93
4.6	Висновки до розділу	97
5	ДОСЛІДЖЕННЯ З ТЕХНОЛОГІЇ ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ГЛОБУЛЯРНИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ.....	98
5.2	Висновок до розділу	99
	ВИСНОВКИ.....	100
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	102

					МПІ. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ локум.	Пілпис	Дата		7

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

ЛПР – локалізований плазмонний резонанс;

ЛППР – локалізований поверхневий плазмонний резонанс;

МДН – структура метал – діелектрик – напівпровідник;

МНЧ – металеві наночастки;

МРС – магнетронно-розпилювальна система;

ОСЕ – органічний сонячний елемент;

ПП – поверхневі плазмони;

ППП – поверхневі плазмон-поляритони;

ППР – поверхневий плазмонний резонанс;

ПР – передіонізаційний розряд;

СБСЕ – сенсibilізовані барвниками сонячний елемент;

СЕ – сонячний елемент;

ТСЕ – тонкоплівковий сонячний елемент;

ЕРС – електрорушійна сила;

АМ1 – стандарт освітлення поверхні;

CVD – Vapor -

DSBS – структура із двостороннім вбудованим контактом

EFG – спосіб вирощування кремнію із тиглю з розплавом;

MINP – метал – ізолятор - n-p-структура

MON – структура метал – окисел – напівпровідник;

PERL – структура з пасивуючим емітером і локально дифузійним тильним контактом

PESC – сонячний елемент із пасивуючим емітером

SSBS – структура з однобічним вбудованим контактом

VLS – Vapor - Liquid - Solid

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата		8

ВСТУП

В останні роки негативний вплив зростання споживання енергії на соціальні, технологічні і екологічні сфери людського життя посилюється. Річний рівень споживання електроенергії подвоїться по відношенню до сьогоднішньому вже до середини ХХІ ст. Подальше збільшення виробництва електроенергії за рахунок традиційних викопних ресурсів (нафти, газу, вугілля) неможливо внаслідок їх обмежень швидкого зростання енергетичних потреб населення Землі. У зв'язку з цим передові країни світового співтовариства протягом багатьох років щорічно вкладають в розвиток альтернативних (відновлюваних) джерел енергії мільярди доларів. Одним з найбільш привабливих і перспективних напрямків тут завжди вважались сонячні елементи (СЕ), тобто пряме перетворення сонячної енергії в електричну.

В даний час велика частина фотовольтаїки вироблена з пластин кристалічного кремнію товщиною від 180 мкм до 350 мкм, а висока ціна сонячних батарей обумовлена в першу чергу високою вартістю кремнію (- 40% від вартості фотокомірки [1]). Тому поряд з пластинами з кремнію використовуються тонкоплівкові СЕ (ТСЕ), в яких напівпровідник має товщину 1 – 2 мкм і розташований на підкладці з більш дешевого матеріалу – скла, пластику або нержавіючої сталі.

Для зниження вартості електроенергії, виробленої СЕ можна збільшувати їх ККД. Комерційні технології виготовлення СЕ з кристалічного кремнію дозволяють отримати ККД до 18% і мають теоретичний максимум 31%. ККД ТСЕ становить від 8 – 10% для комерційних до 15% для дослідних зразків. Перша зі згаданих технологій вже наближається до свого максимуму в співвідношенні ціна/ефективність, широкому використанню інших заважають відсутність дешевих способів вирощування гомогенних тонких готівок великих розмірів, їх низька стабільність і відносно малий ККД ТСЕ масового виробництва.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ док-м.	Підпис	Дата		9

Іншим перспективним напрямком є органічні сонячні елементи – елементи, які застосовують органічні, провідні полімери для збору сонячної енергії. Полімери коштують відносно недорого, розробляються технології друкування на принтерах самих плівок-фотоелементів з пристойною швидкістю, дозволяючи покривати при цьому великі площі. Таким чином органічна фотовольтаніка вимагає малих витрат і легко масштабується.

Органічні напівпровідники є перспективним елементом для створення сонячних батарей, оскільки їх можна робити у вигляді великих пластикових листів. Однак їх недоліком завжди вважався низький коефіцієнт перетворення світлової енергії в електричну.

Одне з можливих рішень, що дозволяють збільшити поглинання світла в надтонких активних шарах – застосування металевих плазмонних наночастинок. Через велике електромагнітне поле, яке утворюється навколо таких наночастинок, збільшується ймовірність дисоціації екситонів на електрон і дірку провідності. Крім того, збільшується частка поглинених фотонів за рахунок розсіювання.

Також однією з переваг таких технологій є те, що оптичні властивості наночастинок в значній мірі залежать від їх розміру. Тобто існує можливість «налаштувати» максимум поглинання такого осередку в різних областях електромагнітного спектра.

Завданнями даної магістерської дисертації є:

- Ознайомлення та аналіз з існуючими сонячними елементами та застосування плазмонних наночастинок.
- Вибір та побудова фізико-математичної моделі.
- Дослідити вплив параметрів плазмонної частинки на поглинання, розсіювання сонячного світла.
- Запропонувати схему технологічних процесів для виготовлення плазмонного сонячного елемента.

– Порівняти отримані результати з існуючими дослідженнями та зробити висновки.

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
						11
Змн	Арк	№ доквм	Пілпис	Дата		

1 ПЕРСПЕКТИВИ ЕЛЕКТРОЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРИВАТНИХ БУДИНКІВ ЗА РАХУНОК ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

1.1 Основні принципи роботи фотоелектричних перетворювачів

Найпростіша конструкція фотоелектричних перетворювачів, які зазвичай називають сонячними елементами (СЕ), тобто приладів для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію – показана на рис.1.1

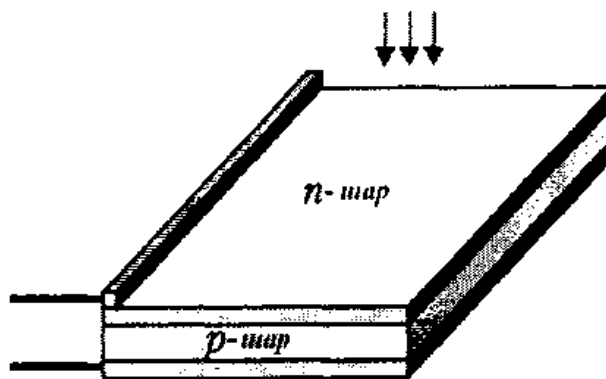


Рисунок 1.1 – Конструкція сонячного елемента

На малій глибині від поверхні кремнієвої пластини сформований *p-n*-перехід з тонким металевим контактом. На тильну сторону пластини нанесено суцільний металевий контакт. Коли СЕ освітлюється, поглинені фотони генерують нерівноважні електрон-діркові пари. На тильну сторону пластини нанесено суцільний металевий контакт. Електрони, що генеруються в *p*-шарі поблизу *p-n*-переходу, підходять до *p-n*-переходу і існуючим в ньому електричним полем виносяться в *n*-область. Аналогічно і надлишкові дірки, створені в *n*-шарі, частково переносяться в *p*-шар (рис.1.2а). У результаті *n*-шар набуває додаткового негативного заряду, а *p*-шар – позитивного. Знижується початкова контактна різниця потенціалів між *p*- і *n*-шарами напівпровідника, і в

зовнішньому ланцюзі з'являється напруга (рис.1.2б). Негативному полюсу джерела струму відповідає *n*-шар, а *p*-шар – позитивному.

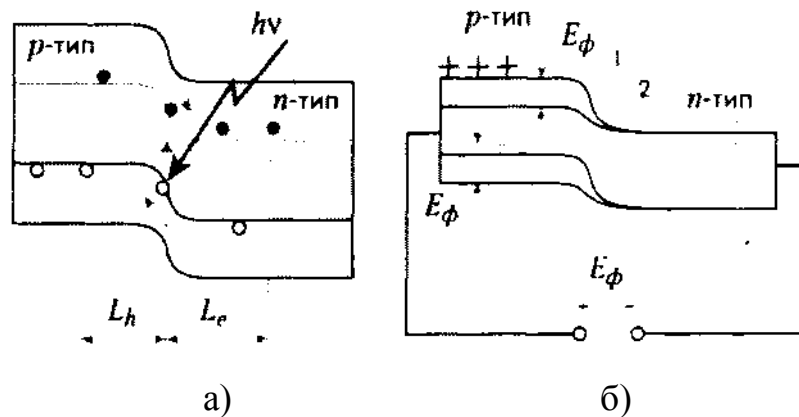


Рисунок 1.2 – Зонна модель розімкнутого *p-n* переходу: а) в початковій момент освітлення; б) зміна зонної моделі під дією постійного освітлення і виникнення фото-ЕРС

Величина встановленої фото-електрорушійної сили (фото-ЕРС) при освітленні переходу випромінюванням постійної інтенсивності описується рівнянням вольт-амперної характеристики (ВАХ):

$$U = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{ph} - I}{I_S} + 1,$$

де I – загальний струм, I_S – струм насичення, а I_{ph} – фотострум, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, q – заряд електрона [2].

Для ефективної роботи сонячних елементів необхідне дотримання ряду умов:

- генеровані при освітленні електрони і дірки мають ефективно збиратися на контактних електродах з обох сторін активного шару;
- сонячний елемент повинен володіти значною висотою бар'єру в напівпровідниковому переході;

- оптичний коефіцієнт поглинання активного шару напівпровідника повинен бути достатньо великим, щоб забезпечити поглинання значної частини енергії сонячного світла в межах товщини шару;
- повний опір, включений послідовно з сонячним елементом (виключаючи опір навантаження), повинен бути малим для того, щоб зменшити втрати потужності (тепло джоуля) в процесі роботи;
- структура тонкої плівки повинна бути однорідною по всій активній області сонячного елемента, щоб виключити закорочування і вплив шунтуючих опорів на характеристики елемента.

Виробництво структур на основі монокристалічного кремнію, що задовольняють даним вимогам, – процес технологічно складний і дорогий. Тому увага була звернена на такі матеріали, як сплави на основі аморфного кремнію (α -Si:H), арсенід галію і полікристалічні напівпровідники.

За кристалічним складом поглинаючого матеріалу СЕ підрозділяються на монокристалічні, мультикристалічні, полікристалічні, мікрокристалічні, нанокристалічні. Монокристалічні сонячні елементи являють собою сонячні елементи з поглиначем у вигляді цільного кристала напівпровідникової речовини. Мульти-, полі-, мікро- і нанокристалічні СЕ мають у якості поглинаючої речовини суміш напівпровідникових кристалітів з різною орієнтацією, структурою й формою, розмір яких і визначає тип сонячного елемента при розмірах кристалітів від 1 до 100 мм речовину називають мультикристалічною, від 1 до 1000 мкм – полікристалічною, менш 1 мкм – мікрокристалічною, менш 1 нм – нанокристалічною.

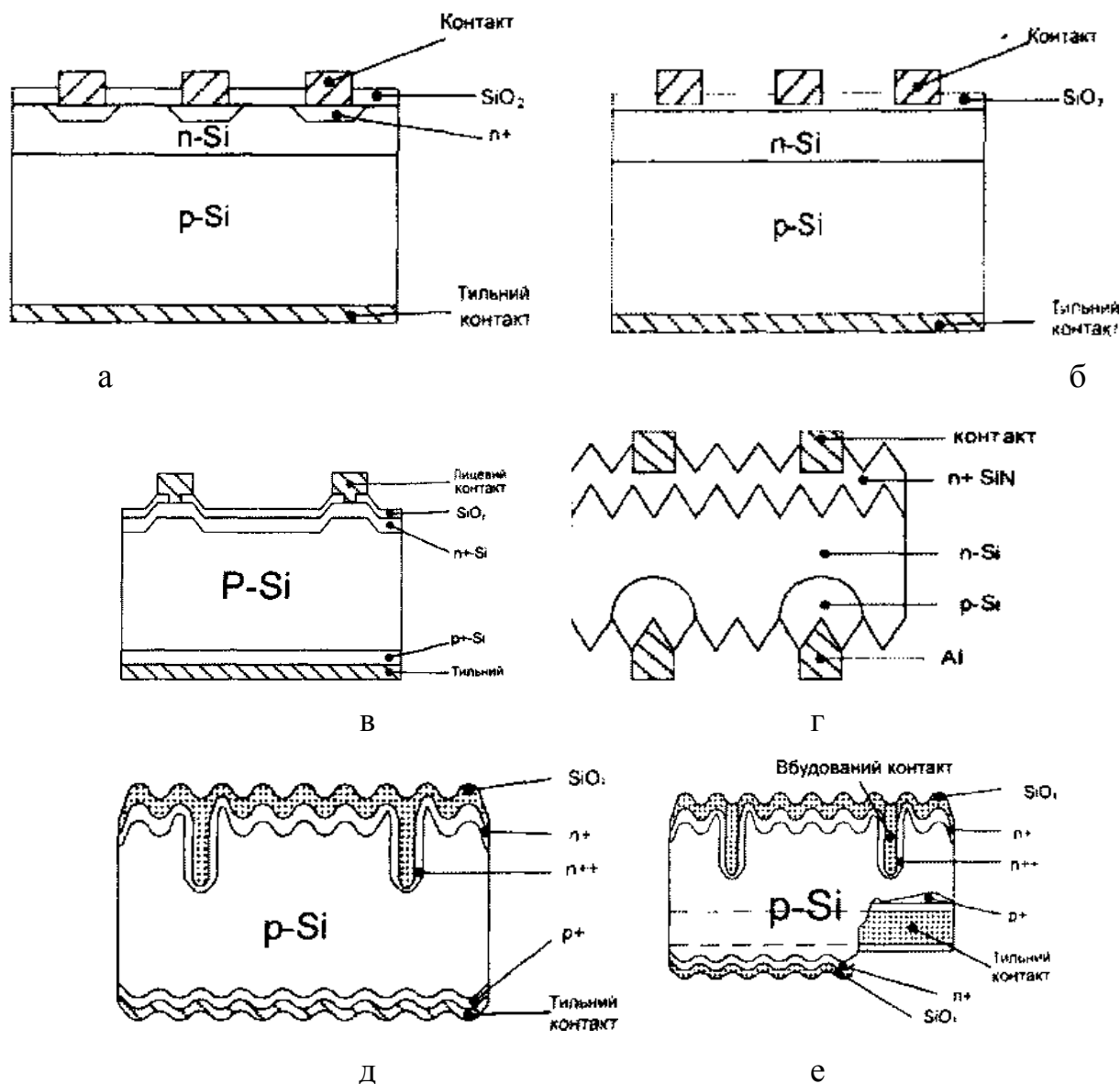
1.2 Типи сонячних елементів та способи підвищення їх ефективності

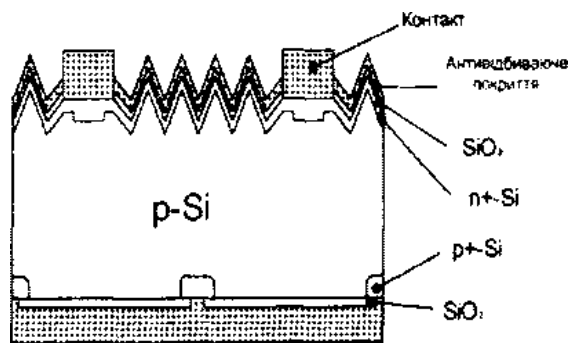
1.2.1 Кристалічний кремній

Монокристалічні кремнієві сонячні елементи (с-Si СЕ) виготовляють з кремнієвих пластин 0.3 мм (300 мкм) товщини шляхом легування їх відповідно

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата		14

донорними й акцепторними домішками, створення омичних контактів. Існують кілька типів конструкції монокристалічних сонячних елементів, що відрізняються способом формування, структурою й розташуванням контактів. Основний недолік монокристалічних кремнієвих сонячних елементів – велика витрата порівняно дорогого високочистого кремнію, більша частина якого відіграє роль пасивної підкладки (рис.1.3).





ж

Рисунок 1.3 – Різні типи сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію: а) простий $p-n$ -перехід; б) метал-ізолятор $n-p$ -структура (MINP); в) сонячний елемент із пасивуючим емітером (PESC); г) дволицьовий сонячний елемент; д) структура з однобічним вбудованим контактом (SSBS); е) структура із двостороннім вбудованим контактом (DSBS); ж) структура з пасивуючим емітером і локально дифузійним тильним контактом (PERL)

Слід зазначити, що технологія виробництва сонячних елементів на кристалічному кремнії перебуває в майже ідеальному стані й досить складно знайти шляхи покращення вже існуючих технологічних процесів, відпрацьованих протягом багатьох років у рамках виробництва мікроелектронних приладів.

Крім того, досить добре розроблена теорія фотогальванічних перетворень у монокристалі й на її основі створені комп'ютерні програми оптимізації параметрів монокристалічних сонячних елементів на основі кремнію. Єдиний шлях оптимізації $c-Si$ СЕ – це здешевлення вихідної сировини. Для зменшення собівартості кремнієвих сонячних елементів досліджується можливість використання як поглинача полі- і мультикристалічного кремнію [3].

1.2.2 Аморфний гідрований кремній

Аморфні сонячні елементи використовують як поглинаючий шар аморфної речовини, що володіють тільки близькою впорядкованістю структури. Ідеальним аморфним матеріалом для використання у якості поглинача є $\alpha-Si$

Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата

МРП. 171. 071.003 ПЗ

Апк

16

(аморфний кремній). Значення його забороненої зона може бути змінене шляхом введення домішки водню (гідрогенізації). Аморфний кремній, легований воднем α -Si:H, є основою аморфних сонячних елементів. Іноді крім водню в поглинаючому аморфному шарі використовуються також домішки германію (α -SiGe:H).

У якості робочого переходу для α -Si СЕ можуть використовуватися бар'єр Шотткі, MON-структура, p - i - n структура (рис.1.4). Фотоелектронні властивості найбільш виражені в гідрованому аморфному кремнії a -Si:H і мікрокристалічному μ c-Si:H і визначаються щільністю розірваних атомних зв'язків. Наявність водню призводить до пасивації електрично активних глибоких рівнів по межах зерен і перехідних областей між аморфною і кристалічною фазами в α -Si структурах і асоціюється з концентрацією розірваних спінових зв'язків. Водень для стабілізації структури повинен проникати на всю глибину впровадження суміші в матрицю кристала і перебувати в моногідридному з'єднанні Si-H, оскільки ця конфігурація найбільш стабільна. При отриманні μ c-Si:H наявність водню повинна привести до фіксованої геометрії наноструктур з обмеженими розмірами кристалітів. Це забезпечить збереження їх навіть при збільшених температурах відпалу.

ITO
Pd
a -Si:H
n - a -Si:H
метал (Mo)

а

скло
ITO (+)
p - a -Si:H
i - a -Si:H-буфер
500 нм i - a -Si:H
n - a -Si:H
метал (-)

б

ZrO ₂
Pd
SiO ₂
a -Si:H
n - a -Si:H
сталь

скло
SnO ₂
p - a -Si:H
a -Si:H
n - a -Si:H
Al/Ti-контакт

ЗМН	Арк	№ док.м.	Піліс	Дата

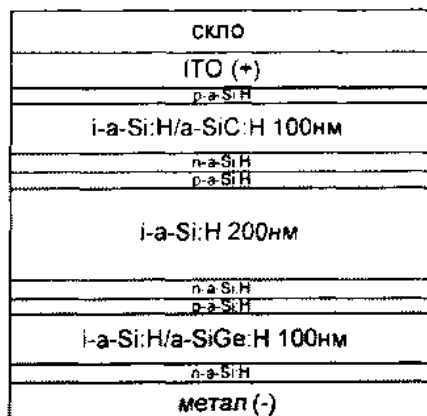
МРП. 171. 071.003 ПЗ

Арк.

17

В

Г



Д

Рисунок 1.4 – Сонячний елементи на основі аморфного кремнію: а) бар'єр Шотткі б) МДН структура; в) *i-n* структура; г) *i-n* структура з буферним шаром (одноперехідний елемент); д) трьохперехідний елемент, 3 *p-i-n* структури з послідовним з'єднанням

Оптична ширина забороненої зони $\mu\text{-Si:H}$ залежить від концентрації пов'язаних атомів водню так само, як і в $\alpha\text{-Si:H}$ структурах. Різниця в їх величинах полягає в різній концентрації пов'язаних атомів водню. У звичайних плівках $\alpha\text{-Si:H}$ з підвищенням рівня легування бором оптична ширина забороненої зони швидко зменшується, що є сильним обмеженням у використанні цього матеріалу в сонячних елементах. У той же час значення оптичної ширини забороненої зони $\mu\text{-Si:H(B)}$ залишаються високими у всьому діапазоні концентрацій легуючої домішки. При високих рівнях легування бором провідність плівок $\mu\text{-Si:H(B)}$ досягає значень 10^{-1} См/см. Це робить даний матеріал придатним для використання в сонячних елементах в якості прозорого покриття з високою провідністю.

1.2.3 Наноструктури на основі кремнію

СЕ з мікродротоми (Vapor-Liquid-Solid-VLS - метод) відносяться до класу пристроїв із особливим конструктивним виконанням для одержання

спрямованого транспорту носіїв заряду за рахунок геометрії й матеріалу таких структур. У тонкоплівковому СЕ аморфні шари кремнію синтезуються CVD-методом з газів SiH_4 , H_2 і вирощуються на підкладці з металевої фольги. Застосовується геометрія з набору мікроструктур у вигляді дротів в коаксіальній формі з p - n переходом [4].

Масиви квантових ниток у монокристалічному кремнії з малим питомим опором формуються двома радіаційними процесами – внаслідок часткового розриву міжатомних зв'язків потоком прискорених електронів і створенням довгих схованих треків у його структурі за рахунок процесів іонізації створених багатозарядними іонами. Ступінь іонізації структури кристала визначається величиною зарядового стану іона й наявністю розірваних міжатомних зв'язків, що знижують стік заряду з об'єму напівпровідника для виникнення термічного піка й кулонівського вибуху з метою збільшення глибини утворення провідних квантових структур в об'ємі кремнієвого монокристала. Критерієм виникнення схованого треку вважається підвищення температури локальної області кристала до температури плавлення.

Наявність квантових дротів дозволяє розв'язати проблему, що виникає при традиційному способі виробництва фотоелементів, яка пов'язана із процесом поглинання сонячного випромінювання в структурі матеріалу й з виведенням носіїв заряду з його об'єму – фотоелемент великої товщини забезпечує повне поглинання сонячного випромінювання, в той час як тонкий фотоелемент забезпечує ефективний збір носіїв заряду. Довгі квантові нитки створюють спрямований рух носіїв заряду з об'єму кремнію, а при оптимізації товщини p - n структур забезпечать одержання високої ефективності перетворення сонячного випромінювання в електричну енергію.

Перспективним є також метод вертикальних мультипереходів (рис.1.5) розташованих паралельно падаючому світлу, який дозволяє неосновним носіям заряду досягати p - n переходу, підвищити ефективність СЕ й захищеність від радіаційного руйнування, що важливо для використання в космічних умовах.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
ЗМН	Арк	№ доквм.	Піліпис	Дата		19

Велика кількість вбудованих мікродротів створює можливість збільшення виведення на колектор носіїв заряду із малою дифузійною довжиною. Діаметр мікродроту повинен становити не менш декількох сотень нанометрів. Довжина його повинна становити десятки мікронів для ефективного поглинання фотонів із сонячного спектра. Для вирощування мікродротів використовується VLS-метод (vapor-liquid-solid) з металевими каталізаторами.

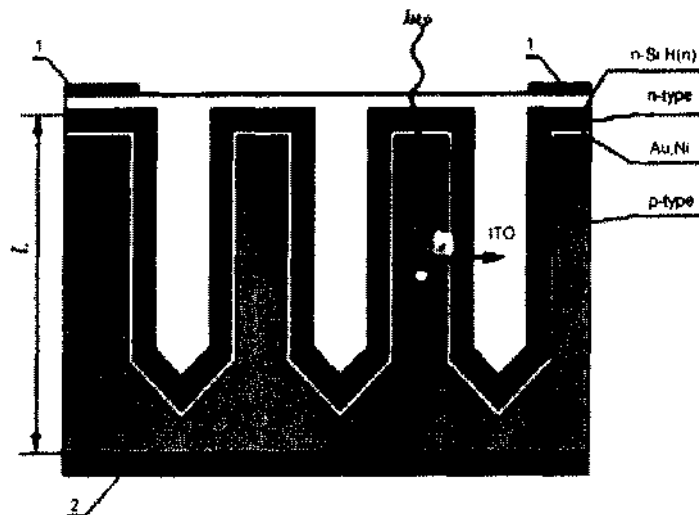


Рисунок 1.5 – Схема кремнієвого фотоперетворювача вертикальної конфігурації з мікродротами: 1 – фронтальний контакт, 2- тильний контакт, L – товщина комірки фотоперетворювача

Для виведення носіїв заряду пропонується використовувати сформовані випромінюванням провідні квантові дроти з мікро- і наноструктур. Носії заряду з малою рухливістю, генеровані фотонами широкого спектра сонячного випромінювання, виводяться з об'єму кремнієвого фотоперетворювача по провідним квантовим дротам, створеними методом кулонівського вибуху. Оскільки дифузія домішок в аморфній фазі значно вища, ніж у кристалічній структурі, кластерні об'єднання, зміщуючись від центру схованого треку на периферію, створюють нанорозмірні нитки зі збільшеною концентрацією домішок. При зниженні рекристалізації на епітаксiальному шарі матриці область $p^+(n^+)$ буде розширюватися в глибину структури $p(n)$.

1.2.4 Каскадні сонячні елементи

Більшість сучасних СЕ володіють одним p - n -переходом. У такому елементі вільні носії заряду створюються тільки тими фотонами, енергія яких більше або дорівнює ширині забороненої зони. Іншими словами, фотоелектричний відгук одноперехідного елемента обмежений частиною сонячного спектра, енергія якого вища ширини забороненої зони, а фотони меншою енергії не використовуються. Подолати це обмеження дозволяють багат шарові структури з двох і більше СЕ з різною шириною забороненої зони. Такі елементи називаються багатоперехідними, каскадними або тандемними. Оскільки вони працюють зі значно більшою частиною сонячного спектра, ефективність фотоелектричного перетворення у них достатньо висока.

У типовому багатоперехідному сонячному елементі (рис.1.6) одиночні фотоелементи розташовані один за одним таким чином, що сонячне світло спочатку потрапляє на елемент з найбільшою шириною забороненої зони, при цьому поглинаються фотони з найбільшою енергією. Пропущені верхнім шаром фотони проникають в наступний елемент з меншою шириною забороненої зони і т.д.

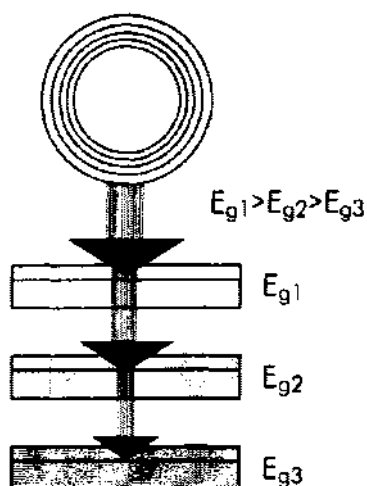


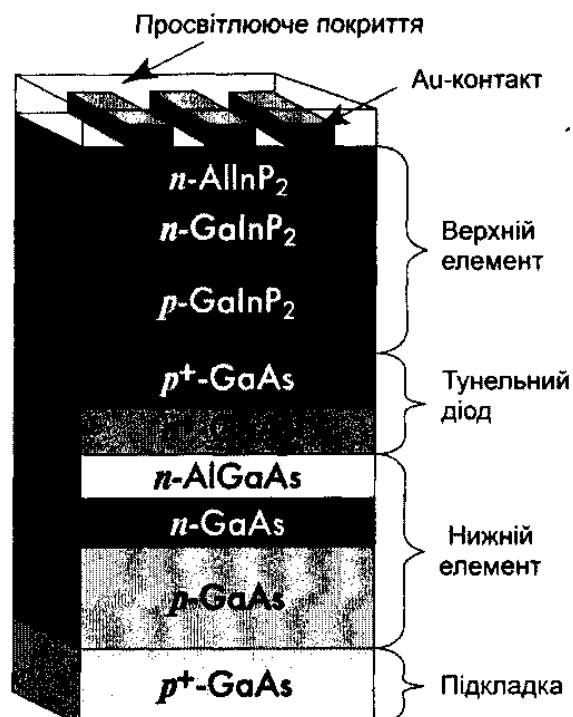
Рисунок 1.6 – Принцип побудови багато перехідного сонячного елемента

Основний напрямок досліджень в області каскадних елементів пов'язано з використанням арсеніду галію в якості одного або кількох компонентів.

Ефективність перетворення подібних СЕ досягає 35%. Крім того, в каскадних елементах широко застосовуються аморфний кремній, та сплави на його основі, а також CuInSe_2 .

На рис.1.7 зображена каскадна батарея, в якій верхнім елементом служить структура на основі GaInP з $n\text{-AlInP}$ в якості вікна, далі йде тунельний діод на GaAs для проходження носіїв між елементами і нижній елемент з GaAs . Дуже перспективні каскадні батареї, що складаються з трьох елементів з різною шириною забороненої зони.

Верхній шар, що поглинає короткохвильову область сонячного спектра, сформований із сплаву на основі $\alpha\text{-Si:H}$ з шириною оптичної щілини 1,8 еВ. Для серединного елемента в якості шару і-типу використаний сплав $\alpha\text{-SiGe:H}$ з вмістом германію $\sim 10\text{-}15\%$. Ширина оптичної щілини даного шару 1,6 еВ ідеальна для поглинання зеленої області сонячного спектра. Нижня частина СЕ поглинає довгохвильову частину спектра, для цього використовується шар $\alpha\text{-SiGe:H}$ з концентрацією германію 40-50%. Не поглинене світло відбивається від заднього контакту на основі Ag/ZnO . Всі три елементи каскадної сонячної батареї пов'язані між собою сильно легованими шарами, що утворюють тунельні переходи між сусідніми елементами.



Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата

МРП. 171. 071.003 ПЗ

Рисунок 1.7 – Каскадний елемент

1.2.5 Елементи із концентрованим сонячним випромінюванням

До сих пір ми не розглядали ще одну можливість для збільшення ККД фотоелектричного перетворення. Йдеться про перехід до перетворення попередньо сконцентрованого сонячного випромінювання.

Те, що гетероперехідні сонячні фотоелементи на основі арсеніду галію можуть ефективно працювати при значному, в сотні і навіть тисячі разів, концентруванні світлового потоку і вигідно відрізняються в цьому відношенні від кремнієвих, було відзначено ще на рубежі 1970-1980 років. До цього часу відносяться перші дослідження по створенню концентруючих фотоелектричних модулів з сильноточними гетерофотоелементами. Генерований фотострум зростає лінійно зі збільшенням світлового потоку, а вихідна напруга в свою чергу зростала зі збільшенням струму за логарифмічним законом. Таким чином, вихідна потужність росла лінійно при концентруванні випромінювання та ефективність фотоелектричного перетворення збільшувалася.

З початку 1990-х років у практиці створення сонячних концентраторних систем виник новий напрям, що базується на концепції малорозмірних модулів, що мають всі передумови для забезпечення високоефективного і економічно виправданого фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання.

Очевидно, що пристрої перетворення повинні бути захищені від атмосферних впливів для забезпечення їх довгострокової, протягом 20-30 років, працездатності. Малорозмірні лінзи Френеля об'єднуються в інтегральну панель. У панель з'єднані також і змонтовані на тонких, 0.5 мм товщини металеві тепловідвідні конструкції. Обидві ці панелі скріплені скляними боковими стінками, так що внутрішній об'єм модуля герметизований (рис. 1.8).

					МП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм.	Піліпс	Дата		23

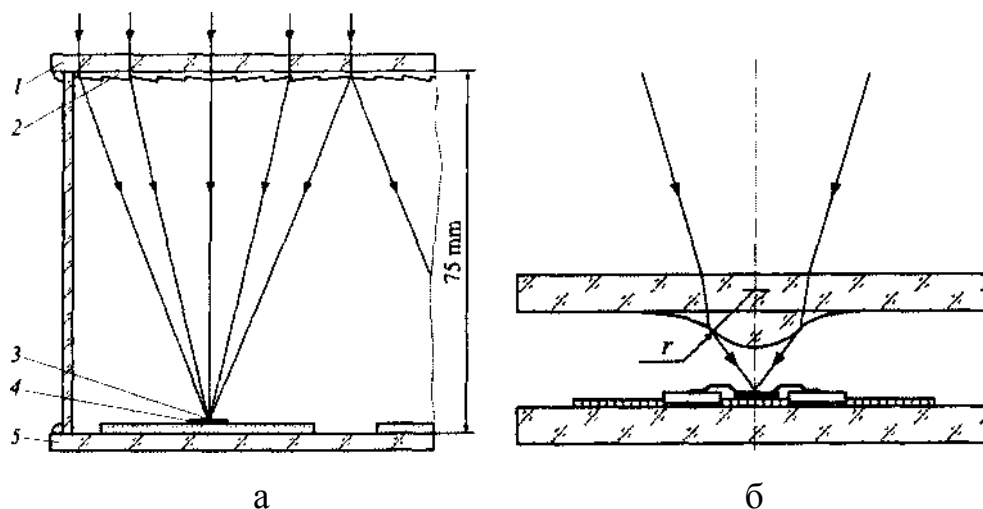


Рисунок 1.8 – Концентрування сонячного випромінювання:

а – концентруючий модуль: 1 – основа лінзової панелі (скло); 2 – мікропризми лінзи Френеля (силікон); 3 – сфокусовані сонячні промені, 4 – сонячний елемент на металевій основі; 5 – основа панелі (скло); б – система з вторинними мінілінзами для збільшення кратності концентрування сонячного випромінювання

При перетворенні концентрованого сонячного випромінювання з ефективністю близько 40% з використанням пристроїв для стеження за сонцем, питома потужність на одиницю площі перетвореної кількості електроенергії збільшується в 2-2,5 рази в порівнянні з установкою на основі кремнієвих ФЕП, що перетворюють пряме сонячне випромінювання.

Слід зазначити, що при розгляді перспектив великомасштабної сонячної електроенергетики витрата будь-яких, навіть самих звичайних, конструкційних матеріалів може бути економічно виправдано лише при високій ефективності перетворення в розрахунку на всю фотоприймальну поверхню. Це пов'язано з необхідністю покривати значні площі земної поверхні для перехоплення випромінювання при виробленні великих потужностей.

1.2.6 СЕ на основі напівпровідників сенсibilізованих барвниками

Сенсibilізовані барвниками СЕ (СБСЕ) представляють собою наноінженерний пристрій в якому, завдяки вдалому поєднанню властивостей матеріалів, вдалося реалізувати фотовольтаїчне перетворення, багато в чому близьке до фотосинтезу. Застосування недорогих технологій та матеріалів відкриває можливість широкого виробництва та охоплення ринку. Величезний прогрес, досягнутий останнім часом у розробці нанодисперсних матеріалів заданої морфології, дозволяє прогнозувати збільшення ефективності та підвищення стабільності характеристик СБСЕ. В якості робочого матеріалу для СБСЕ застосовується сенсibilізований барвником нанодисперсний оксидний напівпровідник. Поглинання випромінювання та транспортування фотогенерованих носіїв відбувається у різних функціональних середовищах, що дозволяє гнучко керувати цими процесами.

Схема компонування СБСЕ та діаграма електронних переходів в ньому представлені відповідно на рис.1.9. Оксидна плівка нанокристалічної морфології з питомою поверхнею 60-150 м²/г, типова пористість 50-65%, середній розмір частинок 10-30 нм, середній розмір пор 15 нм покрита моношаром органічного барвника, характеризується широкою областю поглинання від УФ до ближньої ІЧ областей спектру і дозволяє захопити 70÷90% фотонів сонячного випромінювання.

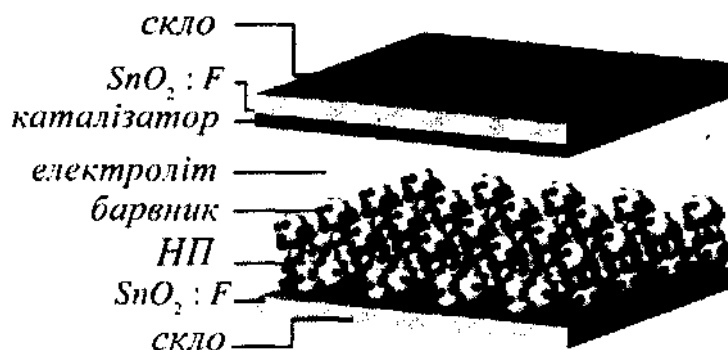


Рисунок 1.9 – Схема компонування СБСЕ

Поглинаючи фотон, молекула барвника-сенсibilізатора, хемосорбованого на поверхні нанодисперсного широкозонного оксидного напівпровідника *n*-типу, переходить в збуджений стан, що відповідає переносу електрона з найвищої заповненої молекулярної орбіталі на найнижчу незаповнену орбіталь. Релаксація збудженого стану молекули барвника відбувається через інжекцію електрона в зону провідності напівпровідника, який виступає в ролі транспортного середовища. З напівпровідника електрони переходять на колектор зарядів – фронтальний електрод, яким служить скляна пластинка, покрита провідним прозорим оксидом. Омічний контакт між провідним шаром на внутрішній поверхні фронтального електрода та пористою плівкою напівпровідника досягається шляхом випікання при температурі 350-450°C. Перенос заряду в зону провідності напівпровідника відбувається шляхом дифузії електронів до фронтального електрода. Окислені молекули барвника відновлюються шляхом переходу електрона з електроліту. Реакція відбувається поблизу протиелектрода, покритого шаром каталізатора, на який через зовнішнє навантаження, замикаючи коло, переходить електрон з фронтального електрода. Різниця потенціалів, що генерується при освітленні дорівнює різниці між рівнем Фермі для нанодисперсного оксиду і потенціалом електроліту. Найпоширеніший тип електроліту – органічний розчинник.

1.2.7 Полімерні сонячні батареї

Полімерні сонячні батареї зазвичай представляють собою пошарово накладені один на одного тонкі плівки з полімерних матеріалів, які виконують різні функції. В залежності від субстрату, товщина однієї батареї може бути від 500 нанометрів. Так, на прозору полімерну основу (субстрат), покриту провідниковим шаром оксиду індію-олова, що служить електродом, наносять фотоактивний шар. Полімерні сонячні батареї включають органічні сонячні елементи що також називаються пластикові сонячні батареї [5].

Є два типи фотоактивних шарів:

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Піліпис	Лата		26

- Об’ємний гетероперехід (твердофазна суміш двох матеріалів);
- Два окремих шару електрон-ацептора і електрон-донора, нанесені послідовно.

Поверх фотоактивного шару розміщений металевий електрод, кальцієвий, алюмінієвий або срібний, в залежності від архітектури батареї. У сучасних зразках між фоточутливим шаром і електродами розміщують додаткові шари: електрон або дірково провідникові шари, або відповідно електрон-блокуючі і дірки-блокуючі. Розташування цих шарів щодо фотоактивного шару визначається архітектурою батареї (рис. 1.10).

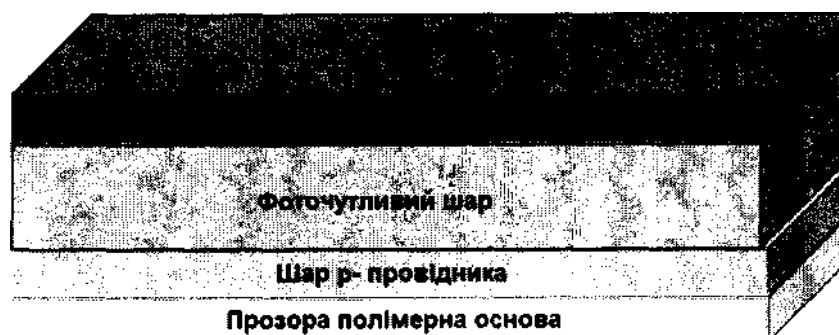


Рисунок 1.10 – Полімерна сонячна батарея стандартної архітектури

Архітектура батареї буває двох типів: пряма (стандартна) або зворотна (перевернута). У перевернутої, як випливає з назви, електричні заряди екстрагуються протилежними електродами. Так дослідження показали, що у батарей стандартної архітектури ефективність вище, ніж у перевернутих, однак стабільність нижче.

Низька стабільність обумовлена тим фактом, що в стандартних батареях в якості електрода використовується кальцій, який швидко окислюється на повітрі до кальцію оксиду, який має гіршу провідність. У свою чергу, зворотна архітектура дозволяє використовувати в якості електродів срібло і золото які більш стійкі до окислення.

Для покращення екстракції електронів в перевернутих батареях часто використовують прозорі провідні оксиди, такі як оксид титану і оксид цинку, часто у вигляді наночастинок або наноструктурних плівок. Останнім часом

більше уваги приділяється дослідженням інших шарів, здатних поліпшувати екстракцію електронів, в тому числі полімерних.

Для покращення екстракції дірок застосовуються прозорі провідні полімери, наприклад суміш полістірол і полістіролсульфоната або інші провідні оксиди з більш підходящими електронними рівнями, такі як ванадію оксид, молібдену оксид. Останнім часом все більший інтерес викликають напівпровідники на основі графена і оксиду графена.

У полімерних сонячних батареях фотоактивний шар складається з двох типів матеріалів: донора і акцептора. При потраплянні світла на поверхню батареї, донор (зазвичай зв'язаний полімер) поглинає фотон світла. Довжина хвилі цього фотона залежить безпосередньо від хімічної структури донора і його кристалічної структури в плівці шару. Поглинена енергія фотона збуджує електрон з основного стану в збуджений стан, або з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі до нижчої вільної молекулярної орбіталі.

Отримана в результаті такого збудження квазічастинка називається екситон Френкеля і складається з дірки і збудженого електрона. Екситон не має заряду і не може служити носієм, однак може переміщатися по пов'язаній системі донора. Залежно від спінового стану екситони можуть бути синглетними і триплетними. Термін життя синглетного екситону складає наносекунди, а триплетного близько мілісекунди або більше. При певних умовах синглетний екситон може перейти в триплет.

Екситон переміщається в шарі донора не далі 5-20 нм, в залежності від виду полімеру. Далі він має дві можливості:

- дисоціюватись і розділитися на окремі позитивний і негативний заряди, якщо екситон зустріне на своєму шляху акцептор;
- розпастися з випромінюванням поглиненої енергії (шляхом фосфоресценції або люмінесценції, в залежності від типу екситона), якщо найближча молекула донора розташована за межами можливої довжини переміщення екситона.

Кінцевим для всіх полімерних сонячних батарей є втрата ефективності, важливі тільки екситони які можуть дисоціюватись. Енергія сполучення дірки і електрона в екситон в полімерних системах дуже висока, близько 0,5 – 1 еВ і тому при кімнатній температурі термодинамічної складової недостатньо, щоб розділити екситон на заряди. Тому для поділу екситона важливі два аспекти: відсутність порядку в системі і присутність другого компонента, акцептора.

Нижча вільна молекулярна орбіталь акцептора повинна мати меншу енергію, щоб ініціювати дисоціацію екситона і полегшити перехід електрона на молекули акцептора. Так, дисоціація екситона відбувається на межі двох фаз: донора і акцептора, тому ефективність дисоціації екситонів набагато вище в системах зі змішаними фазами. Якість межі двох фаз, так званого інтерфейсу, багато в чому визначає ефективність батареї, особливо силу генерації струму. При дисоціації екситона, електрон переходить на акцептор, а дірка залишається в фазі донора.

Однак, після дисоціації дірка і електрон не є окремими зарядами. Вони перебувають на межі поділу фаз в зв'язаному стані у вигляді так званого перехідного комплексу або комплексу переносу заряду що складається з електрона і дірки, все ще пов'язаних між собою, але з меншою енергією, ніж в екситоном. Такий комплекс може або розділитися остаточно під дією внутрішнього поля (визначається різницею в енергетичних рівнях донора і акцептора) або ж рекомбінуватись (об'єднатися в електрон на основному рівні без виділення енергії шляхом випромінювання). Подібна рекомбінація називається здвоєною, тому що обидва рекомбінуючих елемента мають спільне походження.

Якщо ж електрону і дірці вдалося розділитися, то вони переміщуються до електродів, де екстрагуються відповідними електродами. Електрон переміщується по фазі акцептора до катода, а дірка – по фазі донора до анода. Якщо на своєму шляху окремі заряди зустрічають протилежний заряд, який не потрапив до електрода з якихось причин, то вони також рекомбінують. Така

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Пілпис	Дата		29

рекомбінація називається нездвоєна, тому що рекомбіновані електрон і дірка мають різне походження. Рекомбінація зарядів є одним з факторів, що обмежують ефективність сонячних батарей, так як рекомбіновані заряди не можуть бути екстраговані.

Оскільки для успішного транспорту зарядів кожна фаза повинна бути безперервною у всьому фотоактивному шарі, щоб заряд безперешкодно дістався до електродів, найкраща екстракція спостерігається в батареях, де шар акцептора нанесено на шар донора без перемішування. Однак для дисоціації екситонів такий підхід неефективний через маленьку межу розділу фаз.

Так, оптимальна морфологія фотоактивного шару представляє собою компроміс між транспортом електронів і дисоціацією екситонів на межі фаз. Оптимальна морфологія шару залежить від великої кількості факторів: хімічної структури донора і акцептора, їх термічних властивостей, температури і розчинника, а також способу отримання шару.

У порівнянні з пристроями, основаними на кремнієвій технології, полімерні сонячні батареї легкі, доступні, недорогі у виробництві, гнучкі, мають незначний вплив на навколишнє середовище, проте енергетичний вихід ледь досягає однієї чверті звичайних кремнієвих сонячних батарей. Полімерні сонячні батареї також страждають значним ефектом деградації, їх ефективність знижується під впливом навколишнього середовища.

Відкритим питанням залишається ступінь комерційної конкуренції з кремнієвими сонячними батареями. Незважаючи на те, що полімерні елементи відносно дешеві у виробництві, індустрія кремнієвих сонячних батарей має важливу промислову перевагу. Однак, виробники сонячних батарей знаходяться в не вигідному становищі, оскільки змушені конкурувати з більш великою комп'ютерною індустрією в постачанні високоякісного кремнію.

Ефективність залишається проблемою для даного типу технології. Традиційні кремнієві батареї досягають ефективності 20% і більше. Найвища ефективність досягнута для сонячних батарей, які використовуються для

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Піліпис	Лата		30

живлення космічних супутників. Такі батареї демонструють ефективність до 40%, що, відповідно, в два рази вище, ніж мають «наземні» батареї.

1.3 Висновки до розділу

Таким чином, сонячну енергію можна вважати ключовим чинником для електрозабезпечення у майбутньому приватних будинків шляхом оснащення їх батареями з сонячних елементів. Зростає інтерес до виробів фотовольтаніки для космонавтики, телекомунікацій та портативних джерел живлення.

Кожен з запропонованих типів сонячних елементів має певні переваги та недоліки в використанні. Шляхи покращення їх ефективності можуть значно відрізнятися в залежності від типу конструкції фотоелемента. Проте, деякі загальні підходи як концентрація сонячного випромінювання, використання антиблікових покриттів дозволяють одночасне застосування.

Основні зусилля дослідників зосереджені на підвищенні ефективності фотоелектричного перетворення, зниження вартості матеріалів і виробництва, підвищенні надійності приладів, на впровадженні нових тонкоплівкових та нанотехнологій разом з моно- і полікристалічними технологіями.

2 ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ

2.1 Аналіз шляхів підвищення ефективності фотоелектричного перетворення за рахунок мінімізації втрат енергії у кремнієвих сонячних елементах

Перетворення сонячного світла в електричний струм в сонячних елементах в основному розділяється на етапи: генерацію пари електрон-дірка при поглинанні фотона, та фізичне розділення і збір електронів і дірок. При цьому необхідно запобігати втрат електронів та дірок внаслідок їх рекомбінації, тобто втрат енергії через виділення тепла.

Напівпровідник Si має заборонену зону з розташованим посередині рівнем Фермі, що означає, що смуга дозволених станів нижче забороненої зони (валентної зони) точно заповнена електронами, а смуга вище забороненої зони (зона провідності) є порожньою при 0 К. Ця внутрішня властивість дає напівпровідникам деяку з ключових особливостей для сонячних елементів. Перший крок – генерація носіїв заряду, здійснюється в напівпровіднику, коли електрон отримує енергію від фотона. Електрон потім переходить зі свого початкового рівня в валентній зоні на один з найближчих доступних рівнів в зоні провідності. В принципі, цей процес абсорбції може також відбуватися в металі при переході електрона вище на незайнятий стан в незаповненій зоні, але в напівпровіднику ширина забороненої зони запобігає електрону швидко перейти вниз до початкового рівня і рекомбінувати з діркою. З кінетичної точки зору, заборонена зона достатньо довго подовжує час тривання збудженого стану, щоб відібрати енергію електрона.

Ширина забороненої зони в Si становить приблизно 1,1 еВ, що відповідає довжині хвилі світла у вакуумі приблизно 1100 нм ($E = hc/\lambda$). Світло з довжиною хвилі довжиною понад 1100 нм не може збуджувати електрони для переходу забороненої зони і буде проходити крізь Si без абсорбції. Фотони з довжиною хвилі менше ніж 1100 нм, з іншого боку, можуть бути поглинені в кристалі Si і

насправді мають більше енергії, ніж необхідно для збудження електронів. Через дуже швидкі процеси рекомбінації, ця надлишкова енергія швидко втрачається через тепло і тільки енергія забороненої зони E_{33} достатня для генерації пари електрон-дірка, в залежності від довжини хвилі поглиненого світла. Ці два механізми втрат показані на рис.2.1 і називаються внутрішніми втратами сонячної батареї. В ідеальному випадку, коли ймовірність поглинання становить 100% (межа Шоклі) ці втрати обмежують максимально можливу ефективність роботи Si сонячної батареї з одним $p-n$ переходом до 44%. Слід зазначити, що на практиці припущення про відбір енергії E_{33} збудженого електрона не має місця. Насправді доступна енергія одного електрона визначається точкою максимальної потужності сонячного елемента, яка завжди буде менше, ніж енергія забороненої зони [6].

Внутрішні втрати матеріалу є основними складовими для фізики генерації фотоструму. Однак існує декілька способів, щоб збільшити граничну ефективність кремнієвих СЕ: розміщення декількох заборонених зон (тандемні СЕ), СЕ з концентруванням світла, збір “гарячого” фотоструму, і СЕ які можуть перетворювати світло з довгою довжиною хвилі, і т.д.

Наступним кроком стадії перетворення сонячного світла є розділення зарядів. Воно досягається в Si сонячних елементах прикладенням постійного поля, що притягують електрони і дірки в різних напрямках і розділяють їх просторово. Стандартним рішенням для Si сонячних елементів є $p-n$ перехід для утворення поля в поглинальному шарі. Ця умова досягається шляхом легування кремнію атомами III або V групи. Вільні позитивні або негативні заряди вбудовані в напівпровідник, створюючи Si p - або n -типу відповідно. Таким чином рівні Фермі повинні збігатися, так що заряди будуть дифундувати через межу, залишаючи стаціонарні іонізовані атоми позаду. Це в свою чергу, створює протидіюче електричне поле (від n -шару до p -шару), яке буде обмежувати дифузію, досягнувши при цьому рівноважної концентрації. Збіднений об’єм називається виснаженою зоною і має постійне електричне поле, що проходить через нього. Коли пара електрон-дірка утворюється в цій області шляхом

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм.	Підпис	Дата		33

поглинання фотонів, вона швидко буде відділена електричним полем, запобігаючи рекомбінації. Після того, як розділені заряди дифундують в якості основних носіїв на електроди, вони утворюють струм у зовнішньому ланцюгу. Світло було перетворене в корисну електричну енергію.

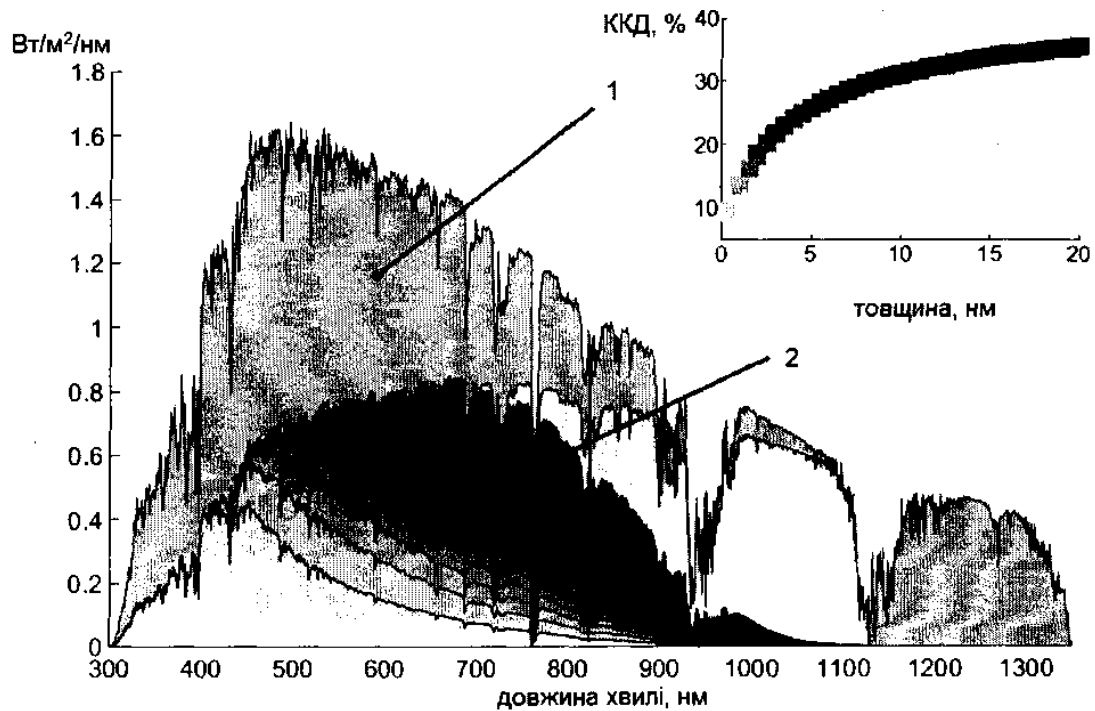


Рисунок 2.1 – Потужність і ефективність фотоелемента, 1 – за умови захоплення кожного фотона з енергією $E = hc/\lambda > E_{33}$, 2 – реальна потужність СЕ різної товщини

Зовнішні втрати, це втрати на відбиття, виникають коли світло переміщується в просторі з низьким показником заломлення (n), для повітря $n \sim 1$ потрапляє на поверхню матеріалу з високим показником заломлення (для Si $n \sim 3,4$). Ця різниця в показниках заломлення сприяє відбиванню назад значної частини світла. При нормальному падінні світла коефіцієнт відбиття $R(\omega)$ задається з:

$$R(\omega) = \left| \frac{n_{air}(\omega) - n_{Si}(\omega)}{n_{air}(\omega) + n_{Si}(\omega)} \right|^2, \quad (2.1)$$

де n_{air} і n_{Si} показники заломлення повітря і Si, відповідно, ω – частота падаючого світла. Рівняння (2.1) застосовується до всіх матеріалів, і відповідно, що чим більше різниця між показниками заломлення двох матеріалами, тим більший коефіцієнт відбиття. Один із способів зменшення коефіцієнта відбиття такої поверхні є додавання прозорого шару з показником заломлення в діапазоні від 1 до 3,4. Це дозволить знизити різницю між двома новими середовищами і знизити комбінований коефіцієнт відбивання без урахування ефектів інтерференції. Цей метод широко використовується в промислових масштабах в якості стандартного антиблікового покриття. Товщина покриття пластини становить четверть хвилі і оптимізована для центральної довжини хвилі, зазвичай 600 нм. Це створює деструктивну інтерференцію світла, відбитого від першого і другого шару, і коефіцієнт відбиття наближається до нуля на оптимальній довжині хвилі. Однак, втрати на відбиття на інших довжинах хвиль залишаються досить значні.

Втрати в тонких сонячних елементах мають своє походження. При наближеннях прийнято, що постійне електричне поле в p - n переході існує тільки всередині шару виснаження. Перенесення заряду в іншій частині елемента контролюється дифузією. Коли пара електрон-дірка утворюється в n -області сонячного елемента, позитивна дірка є неосновним носієм в n -області переходу. Вона повинна дифундувати до краю шару збіднення, перш ніж вона буде захоплена електричним полем. Неосновні носії заряду мають короткий час життя через високу концентрацію протилежних зарядів. Якщо вони не виходять на іншу сторону переходу, вони швидко рекомбінують з основними носіями. Успішний збір неосновних носіїв, таким чином, сильно залежить від відстані яку вони повинні дифундувати, щоб дістатися до краю області просторового заряду. Те ж саме, звичайно, відноситься і до електронів як неосновних носіїв, що генеруються в p -області. Відстань, яку носій заряду може дифундувати під час його середньої тривалості життя до рекомбінації, визначається як довжина дифузії. В хорошому наближенні тільки пари електрон-дірка, згенерованих на дифузійній відстані від межі збіднення будуть захоплені, а решта будуть втрачені. Зона виснаження і відстань приблизно однієї довжини дифузії з обох

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліс	Лата		35

сторін утворює активну область, що визначається як ефективна товщина сонячного елемента. Зазвичай для сонячних батарей активна область становить приблизно 1,5 мкм, але з практичних причин товщина кристалів кремнію становить 300 мкм. Все світло, яке поглинається нижче активної області в підкладці просто втрачається як тепло.

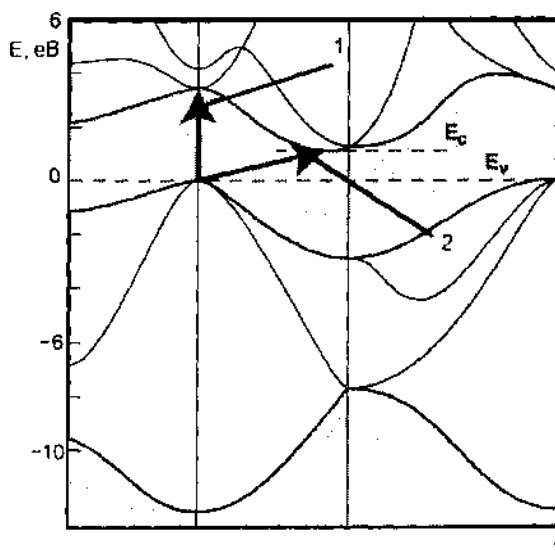


Рисунок 2.2 – Зонна структура Si. 1 – поглинання при прямому (3,4 eV) і 2 – непрямому (1,1 eV) проходженні забороненої зони

Як уже згадувалося вище, Si майже виключно використовується в якості поглинаючого матеріалу в комерційній сонячних елементах. Крім майже ідеальної ширини забороненої зони 1,1 eV і великою його поширеністю, успіх Si в якості матеріалу сонячних елементів в основному зобов'язаний своїй довгій індустриальній історії виробництва мікросхем. Через це він дешевший, більш доступний і набагато більш пристосований до виробництва, ніж інші матеріали з аналогічними властивостями. На жаль, кремній є поганим поглиначем світла в великій частині сонячного спектра. Через заборонену зону з непрямыми переходами (див. рис 2.2), поглинання фотонів з меншою енергією, ніж шириною забороненої зони 3,4 eV, повинні бути в поєднанні з поглинанням фононів для забезпечення збереження імпульсу, що є малоімовірною подією. Для досягнення повного поглинання сонячного спектра, світло повинне пройти через шар кристалу товщиною приблизно 300 мкм. Ось чому 1-ше покоління

пластин сонячних елементів мають цю товщину. Товщина тонкоплівкових СЕ складає близько 1-10 мкм. Світло довжиною 750-1100 мкм не абсорбується сонячною батареєю, що знижує ефективність. Це показано на рис.2.1, де отримана потужність на графіку показана як функція від активної товщини шару Si. У порівнянні з межею нескінченної товщини кремнію (рисунок світло-сірого кольору), то ясно, що велика частина доступної енергії втрачається близько до забороненої зони в 1100 нм [6].

Омічні та інші втрати в СЕ обумовлені паразитними опорами та конденсаторами. Схема еквівалентно сонячного елемента показано на рис.2.3а. Вона складається з генератора постійного струму (генерація при поглинанні світла), діода, який описує вольт-амперну характеристику ідеального *p-n* переходу, і резистивні опори неідеального фотоеlementу. Омічні втрати в елементі, можна розділити на послідовні (R_n) і паралельні (R_m) резистори. Із закону Ома втрати енергії в опорі визначається як $P = IR_n$, втрати в послідовному опорі системи дуже впливає на великих струмах. Тому R_n повинний бути зменшений в максимально можливій мірі. Як видно на рис.2.3б (2 крива) збільшення R_n також сильно впливає на форму кривої ВАХ, і збільшує струм через діод. Ось чому хороші контакти, а також провідникові верхні шари мають важливе значення. Опір шунта R_m є зворотним показником того, наскільки сильно омічний струм протікає через сонячний елемент через зсув в ланцюзі, коли підключене зовнішнє навантаження. Здатність діода утримувати струм до тих пір, поки не буде прикладена достатня напруга зсуву, дає високий коефіцієнт заповнення і хорошу ефективність. Як видно на рис.2.3б (3 крива) струм витоку діода зменшує коефіцієнт заповнення сонячного елемента і тим самим зменшує ефективність. Це викликано паразитичними шунтуванням каналів через фотоеlement. Як правило ці канали виникають по бокам сонячної батареї, або через дефекти в структурі. Паралельний опір повинен бути як можна більший для зменшення втрат.

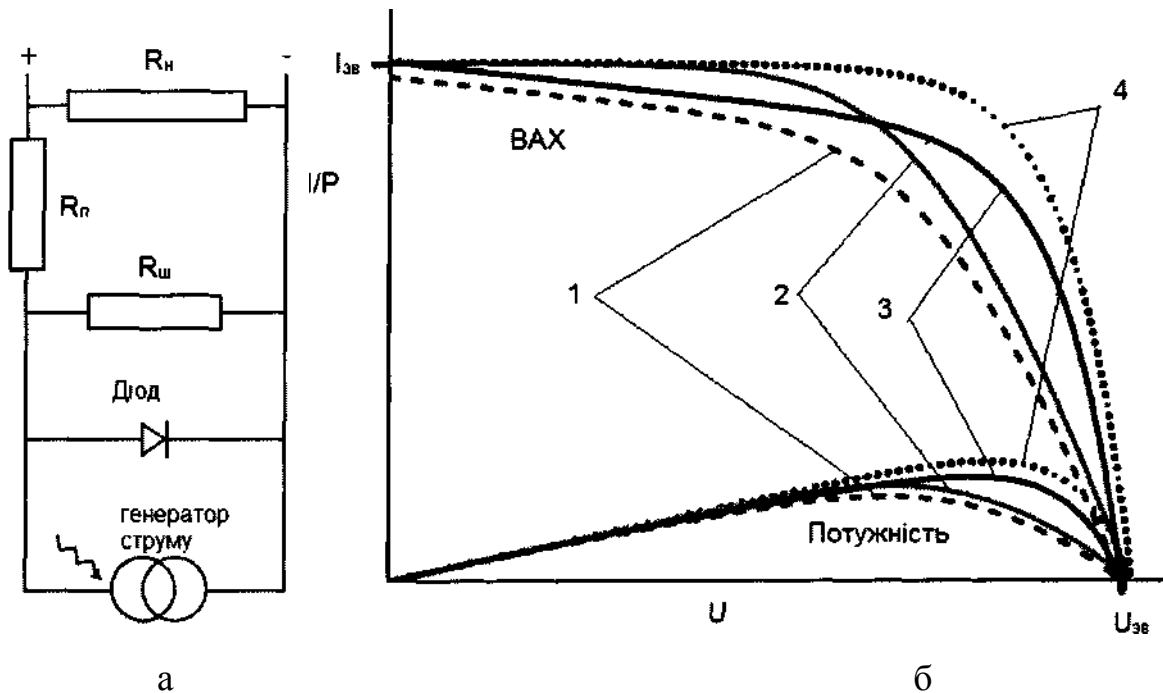


Рисунок 2.3 – Еквівалентна схема і ВАХ діода

а – еквівалентна схема для сонячних елементів, опір шунта ($R_{ш}$), послідовний опір ($R_{п}$) і зовнішнього навантаження ($R_{н}$), б – вплив зміни опорів: великий послідовний опір (2), низький опір шунта (3), комбінований ефект низького $R_{ш}$ і великого $R_{п}$ (1) на ВАХ ідеального діода і ВАХ діода при освітленні (4)

Інші втрати в модулі сонячних елементів включають затінення поверхні контактами, поглинання в захисному склі або пластику і втрати на провідникових дротах.

2.2 Плазмонні ефекти (поверхневий та локалізований плазмонний резонанс)

Аналіз світової наукової літератури свідчить, що застосування плазмонних ефектів є перспективним напрямком підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів енергії. Тому в даному розділі буде розглянуто даний ефект.

Поверхневі плаزمони (ПП) – це пов'язані коливання електромагнітного поля і електронів провідності, що поширюються уздовж поверхні провідника.

Фізичною причиною виникнення ПП є результат взаємодії електромагнітних полів діелектрика з електронною плазмою провідника. В результаті такої взаємодії електрони провідності колективно реагують на електромагнітний вплив, осцилюючи в резонансі зі світловою хвилею. Електронні коливання на їх власній частоті називаються плазмовою частотою. Для більшості металів плазмova частота лежить в діапазоні видимої і ультрафіолетової області.

Саме тому цю область фізики, яка бурхливо розвивається, часто називають наноплазмонікою [7].

По суті, наноплазмоніка дуже давно використовується людством. Локалізовані плазмони в срібних і золотих нанокластерах в склі забезпечують надзвичайну яскравість і довговічність кольорових вітражів середньовічних соборів. Однак, тільки останнім часом у зв'язку з розвитком нанотехнології і розрахункових електродинамічних методів почався по-справжньому бурхливий розвиток і застосування наноплазмоніки.

Привабливість наноплазмоніки полягає, перш за все в тому, що завдяки плазмонам можна концентрувати електромагнітну енергію в малих (в порівнянні з довжиною хвилі світла) об'ємах. При цьому плазмони, володіючи гігантським дипольним моментом, є ефективними посередниками при взаємодії цих малих об'ємів зі світлом. Крім того, властивостями плазмонів можна керувати в надзвичайно широких межах.

Умовно ПП поділяють на два компонента, поверхневі плазмон-поляритони (ППП), що поширюються на межі розділу провідник-діелектрик і являють собою електромагнітну хвилю, і пов'язане з нею колективне збудження електронної плазми і локалізованого плазмонного резонансу (ЛПР), що представляє собою електромагнітне поле, і пов'язане з ним колективне збудження електронів провідності в металевих наноструктурах.

Найпростішою структурою підтримуючої ППП є плоска межа розділу двох середовищ. На рис.2.4 представлено електромагнітне поле і асоційований з ним електричний заряд ПП для випадку плоскої поверхні металу, що межує з

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпс	Дата		39

діелектриком. Приповерхній позитивний заряд металу пов'язаний з дефіцитом електронів провідності в даній області, негативний – з їх надлишком.

Магнітне поле ПП направлено паралельно межі розділу середовищ і перпендикулярно площині рисунка. Напруженість електричного поля має нормальну до поверхні складову, що необхідно для формування поверхневого електричного заряду. У місцях виходу силових ліній напруженості електричного поля в металі локалізується позитивний заряд, а в місцях їх входу в метал – негативний. При цьому силові лінії електричного поля загинаються так, щоб задовольнити граничним умовам, що випливають з рівнянь Максвелла.

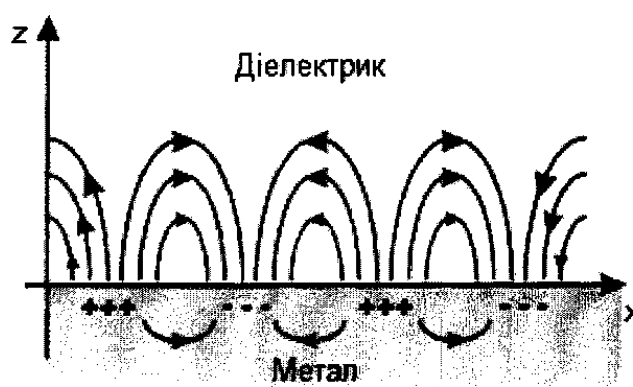


Рисунок 2.4 – Електромагнітне поле поверхневого плазмона

В результаті електричне поле затухає експоненціально з віддаленням від поверхні провідника так, що енергія ПП сконцентрована поблизу межі розділу метал-діелектрик. При цьому електричне поле проникає в метал на глибину скін-шару:

$$\delta_m \approx \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}}, \quad (2.2)$$

де σ – провідність металу; ω – кругова частота випромінювання. В діелектрик поле проникає на глибину порядку довжини хвилі випромінювання:

$$\delta_d \approx \frac{c}{\omega}. \quad (2.3)$$

Збудження ППП на плоских межах розділу середовищ були запропоновані А. Отто і Е. Кретчманн [7]. У запропонованій конфігурації Отто поверхневі

плазмони збуджувались через повітряний прошарок між призмою і металом. Схема Отто незручна з точки зору експерименту, оскільки вимагає реалізувати контроль над вузьким повітряним зазором між двома межами розділу. Що стосується зміни Кретчманна металева плівка наносилася безпосередньо на поверхню призми. Надалі ці дві конфігурації збудження ПП були названі методом збудження повного внутрішнього відбивання. Збудження ППП світлом можливо, якщо тільки компонента хвильового вектора випромінювання перевищить його значення у вільному просторі. Є кілька шляхів досягнення збільшення компоненти хвильового вектора. Найпростіше рішення полягає в збудження ПП за допомогою еванесцентних хвиль, створених на межі поділу між середовищем з показником заломлення $n > 1$ і повітрям.

На відміну від ППП локалізований плазмонний резонанс є електромагнітне поле і пов'язане з ним колективне збудження електронів провідності в металевих наноструктурах. На рис.2.5 показана схема, яка пояснює явище ЛПР в металевих наноструктурах.

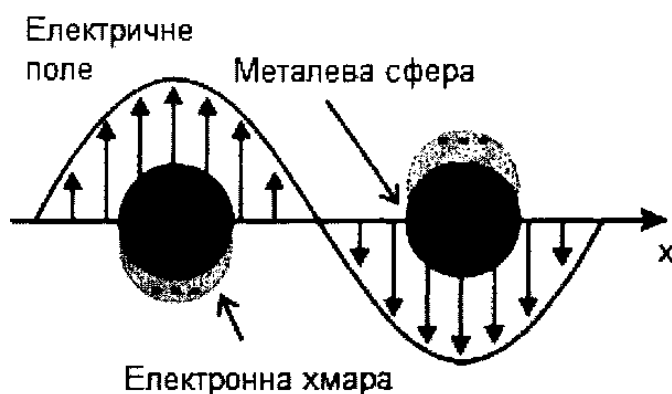


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення ЛПР в металевих наноструктурах

Відповідно до теорії електронного газу, електрони внутрішніх оболонок локалізовані поблизу ядра атома, а електрони зовнішніх валентних оболонок можуть вільно переміщуватись всередині металевої частинки, а також обумовлюють, зокрема, високу електропровідність металів. Під дією змінного електричного поля світлового променя рухливі електрони провідності зміщуються. Якщо розмір частки набагато менше довжини хвилі падаючого

світла, то переміщення електронів призводить до виникнення диполя, що коливається з частотою електричного поля, що збуджує. Якщо частота коливань падаючого світла збігається з власною частотою коливань електронів провідності поблизу поверхні частинки, то спостерігається резонансне поглинання і розсіювання світла. Таким чином, вільні електрони в сферичній частинці являють собою коливальну систему, На відміну від об'ємного матеріалу.

Частота плазмонного резонансу в наноструктурах, критично залежна від форми і розміру наночастинки. Також їх розподіл за розміром є визначальними факторами при використанні їх в різних областях. Це пов'язано з залежністю діелектричної проникності від розміру $\epsilon(\omega, R)$ – внутрішнім розмірним ефектом, який обумовлений зміною атомної структури наночастинок, впливом поверхні частинки (підвищенням локалізації електронів, зміною координаційного числа). Ці параметри наночастинок металів зазвичай контролюють зміною умов синтезу – температури, співвідношення стабілізатора і добавки електролітів. За характерними особливостями спектрів поглинання наночастинок металів можна отримати інформацію як про розміри, так і про форму одержуваних наночастинок. Інтенсивність і положення збуджувальних плазмонних резонансів також істотно залежать від речовини частинки. Так плазмонний резонанс для частинки срібла з розміром 20 нм майже в десять разів сильніше за величиною плазмонного резонансу частки золота з аналогічним розміром. Значення резонансних довжин хвиль, відповідних плазмовим частотам, також визначається типом металу. Оптичні властивості наночастинок металів залежать не тільки від характеристик індивідуальних частинок, але і від їх оточення, в тому числі і від способу просторового розміщення частинок. ЛПР є ключовою властивістю металевих наночастинок. Положення максимуму ЛПР для наночастинок благородних металів сильно залежить від показника заломлення навколишнього середовища і тому зараз дане явище активно використовується в хімічних і біологічних сенсорах.

					МП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Піліпис	Дата		42

2.3 Розміщення плазмонних наночастинок в структурі сонячних елементів

При створенні СЕ, в яких використовуються плазмонні ефекти, виникає питання оптимального розміщення плазмонних наночастинок в структурі сонячних елементів. Ефективність СЕ в значній мірі залежить від товщини поглинаючого шару напівпровідника. Тому у випадку з тонкоплівковими СЕ завдання підвищення ККД при одночасному зменшенні його товщини є суперечливою, так як ККД знижується при зменшенні товщини фоточутливого шару. Одним із шляхів вирішення цієї суперечності є використання плазмонних структур, зокрема металевих наночастинок на поверхні, всередині або між фоточутливими напівпровідниковими шарами СЕ, нанесення тонкого шару напівпровідника на металеву перфоровану підкладку [8].

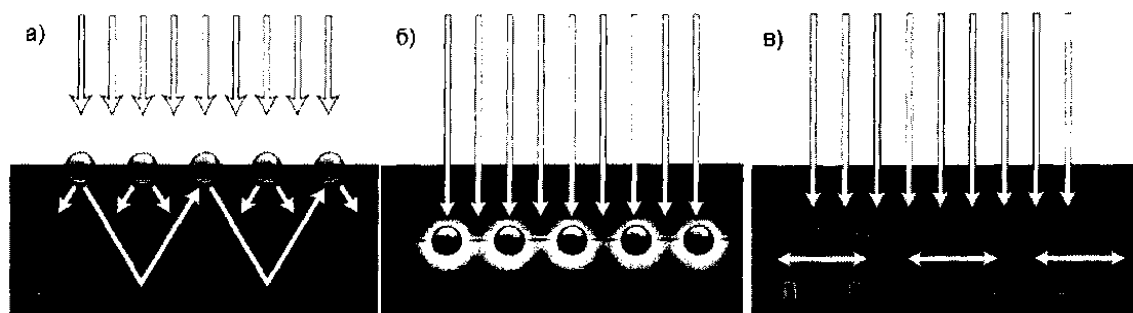


Рисунок 2.6 – Варіанти плазмонного «захоплення» світла. Розсіювання світла на металевих наночастинках, що знаходяться на поверхні напівпровідника (а). Розсіяне світло багаторазово відбивається, збільшуючи свій оптичний шлях через напівпровідник. Збудження локалізованих плазмонних мод на поверхні металевих наночастинок, включених в напівпровідникову матрицю (б). Поле збуджених частинок створює додаткові електрон-діркові пари в напівпровіднику. Збудження плазмон-поляритонних мод на межі розділу метал-напівпровідник, що поширюються уздовж напівпровідникового шару (в)

Від того як розміщені плазмонні частинки, залежить спосіб захоплення ними електромагнітного випромінювання. У подібних структурах, по-перше,

наночастинки можуть служити розсіюючими елементами для довгохвильової складової спектру сонячного світла, що падає на тонку плівку напівпровідника (рис.2.6а). Світло, розсіяне під кутами більшими ніж кут повного внутрішнього відбиття, який становить 16° для на межі Si/повітря, буде «захоплений» в матеріалі. При наявності відбиваючого заднього металевого контакту світло, відбите в напрямку поверхні СЕ, буде частково перенаправлене металевими частинками назад в напівпровідник. В результаті падаюче світло кілька разів пройде через матеріал, збільшивши тим самим довжину свого оптичного шляху.

По-друге, для підвищення ефективності тонкоплівкового СЕ можна використовувати ефект резонансного збудження плазмонних мод в металевих наночастинках, укладених в напівпровідникову матрицю (рис.2.6б). Тоді металеві наночастинки, розмірами порядку 5-20 нм, будуть служити ефективними «антенами» для падаючого світла. На поверхні наночастинок при цьому, будуть виникати локалізовані плазмонні моди, за рахунок енергії яких відбуватиметься додаткова генерація пари електрон-дірка в напівпровіднику і тим самим збільшуватися фактор заповнення.

Нарешті, по-третє, «захоплення» світла можна здійснити збудженням поверхневих плазмон-поляритонів, тобто електромагнітних хвиль, що поширюються вздовж межі розділу металевого контакту і напівпровідника (рис.2.6в). Даний ефект дозволяє повертати падаюче світло на 90° , і тоді поглинання світла відбуватиметься в латеральному напрямку СЕ, розміри якого на порядки перевищують довжину оптичного поглинання світла.

В останні роки швидко набувають поширення органічні сонячні елементи (ОСЕ). Завдяки їх низької вартості і простоті виробництва вони привертають пильну увагу дослідників як можлива альтернатива кремнієвим сонячним елементам. їх ефективність різко зросла завдяки винаходу ОСЕ з об'ємним гетеропереходами, в яких матеріали донора (полімер) і акцептора (похідна фуллерена) змішані у вигляді композиту і формують тонку плівку, вміщену між електродами.

В якості матеріалу наночастинок найчастіше застосовують срібло або золото. Проте проводяться дослідження з використанням алюмінію, який дозволяє зсунути пік плазмонного поглинання в ультрафіолетову область.

При оптимізації ефективного захоплення світла плазмонними частинками, слід брати до уваги декілька факторів. Великий вплив на властивості СЕ має розмір та форма наночастинок. Найбільш ефективними виявились частинки у формі півкулі та циліндра, їх розміри становили приблизно 100 – 150 нм. Маленькі частинки, менше 100 нм, мають перевагу при створенні прямої анізотропії розсіювання. Проте маленькі частинки мають значні омічні втрати, але частинки більших розмірів дозволяють, в свою чергу, збільшити швидкість поглинання світла. Ефективну площу поглинання можна збільшити розміщуючи плаزمони на більшій відстані від підкладки, зменшуючи ймовірність інтерференції між падаючими та відбитими хвилями. Хоча в такому випадку зменшується область ближнього поля захоплення фотонів. Для частот вище плазмонного резонансу Фано, резонансні ефекти можуть привести до інтерференції між поглинаючими та розсіюваними хвилями, що збільшують відбиття сонячних променів. Також в розробці потрібно враховувати зв'язки між наночастинками, омічні затухання, ефект дифракційної решітки та взаємодію коливань світлових мод.

2.4 Способи створення наноструктур

Прискорений розвиток нанооптики і наноплазмоніки і підвищений інтерес до них стали можливими тільки після того, як з'явилася технічна можливість виготовляти частки заданої форми з розмірами порядку нанометра. В даний час існує цілий ряд методів синтезу діелектричних, напівпровідникових і металевих наночастинок і наноструктур. Сукупність цих методів вже зараз дозволяє синтезувати наночастинки з добре вираженими певними формами і розмірами, що важливо для нанотехнологічних програм. При цьому, як і в інших нанотехнологічних підходах, існують два принципово важливих напрямки.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпис	Лата		45

Один з них, метод «знизу вгору» (bottom-up) заснований на синтезі наночастинок і наноструктур за допомогою додавання одиничних атомів. Інший підхід, метод «зверху вниз» (top-down) заснований на вирізанні тим чи іншим способом заданої наночастинки або наноструктури з макроскопічно більшого шматка речовини. Розглянемо найбільш важливі методи синтезу металевих наноструктур [9].

2.4.1 Електронно-променева і іонно-променева літографія

Слово літографія походить від грецьких слів lithos (камінь) і grapho (писати). Раніше це слово використовувалося для позначення друку за допомогою рельєфних каменів. В даний час цей термін має більш широке значення. Проте, основним елементом сучасних літографічних методів є рельєфна маска. Існує багато способів приготування таких масок і синтезу з їх допомогою наночастинок і наноструктур, але ми зупинимось тільки на найважливіших з них.

В рамках електронно-променевої літографії електронний промінь скануючого електронного мікроскопа використовується для опромінення заданих областей на позитивному шарі фоторезисту, який, в свою чергу, розташований на підкладці. Саме ці опромінені області визначають форму наночастинок. На наступному етапі ці опромінені області фоторезисту видаляються за допомогою хімічних процесів. На одержувану таким чином маску напильюється метал необхідної товщини. На завершальній стадії процесу маска з металом на ній видаляється, в результаті чого на підкладці залишаються металеві наночастинки або наноструктури.

Іонно-променева літографія в цілому аналогічна електронно-променевій. Основною відмінністю є те, що пучок іонів краще фокусується в середовищі за рахунок великої маси іонів, і руйнування зв'язків в фоторезисті відбувається швидше, ніж у випадку електронно-променевої літографії. Обидва методи є комбінацією «top-down» технології при виготовленні маски і «bottom-up» технології при напильненні металу рис.2.7.

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Піппис	Лата		46

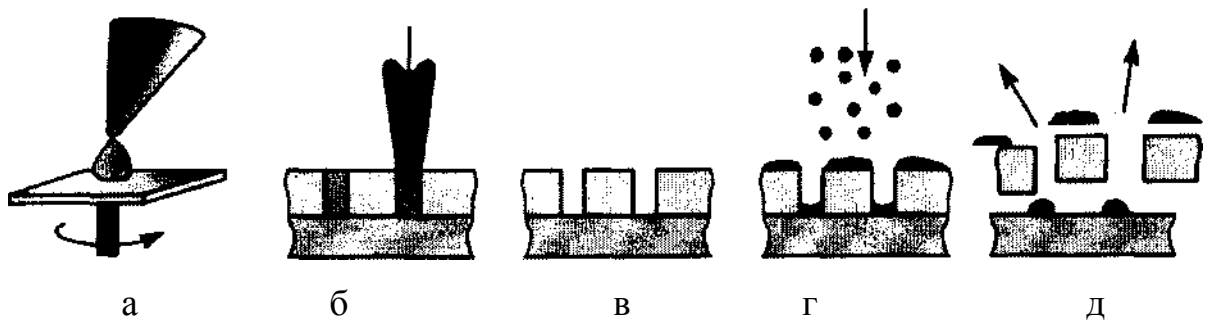


Рисунок 2.7 – Схема, що ілюструє процес електронно-променевої нанолітографії: а – нанесення тонкого шару фоторезисту на підкладку; б – опромінення заданих областей резисту електронним пучком; в – видалення опромінених ділянок фоторезисту; г – напылення шару металу; д – видалення залишків резисту і металу на ньому

Крім того, іонний пучок може бути використаний для безпосереднього нанесення атомів на підкладку, формуючи таким чином наночастинки і наноструктури тільки скануванням променя і не використовуючи будь-які маски. У цьому випадку ми маємо приклад «bottom-up» технології.

2.4.2 Атомна нанолітографія за допомогою оптичних полів

При літографії синтез наноструктур і наночастинок фактично обумовлений управлінням рухом окремих атомів різними матеріальними шаблонами-масками. Однак останнім часом, завдяки розвитку нанооптики, виявляється можливим управляти рухом атомів за допомогою оптичних полів.

Залежно від співвідношення частоти лазерного поля і резонансної частоти електронних коливань в нейтральному атомі, атом буде виштовхуватися з області слабшого оптичного поля в область більш сильного або навпаки. Вперше можливість фокусування атомних пучків в наносмужки була продемонстрована за допомогою стоячої лазерної хвилі (рис. 2.8). За допомогою стоячої хвилі, що утворюється при суперпозиції декількох лазерних пучків, можна отримати і більш складні структури.

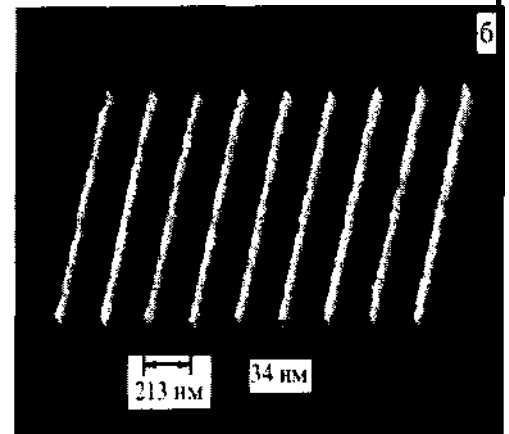
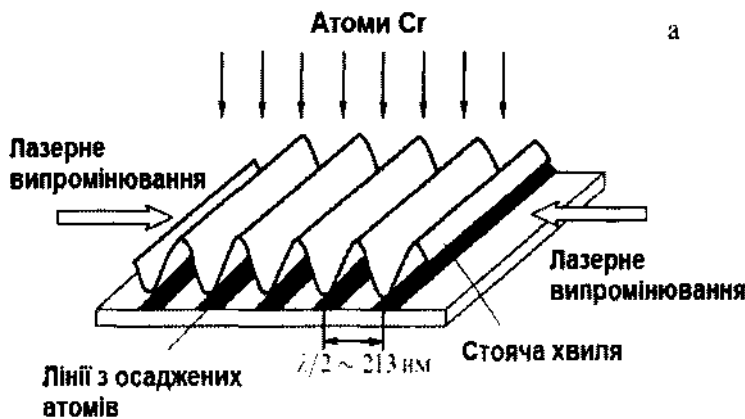


Рисунок 2.8 – Схема фокусування атомів: а – стоячим пучком; б – напилення смужки атомів хрому з субмікронними відстанями

2.4.3 Метод атомної камери-обскури

Одним із оригінальних методів атомної нанолітографії є метод, в якому використовується добре відомий принцип камери-обскури. Реалізована атомна камера-обскура (*atomic pinhole camera*) дозволяє створити на поверхні твердого тіла масив ідентичних наноструктур з характерними розмірами окремої наноструктури менше 50 нм. Принципова схема експерименту з атомною «камерою-обскура» показана на рис.2.9. Пучок атомів Cr пропускається через набір отворів в металевій масці, формуючи таким чином, за аналогією з оптикою, «освітлений об'єкт» заданої геометрії.

Атоми, що пройшли через отвори в масці, поширюючись в вакуумі за прямолінійним траєкторіям, подібно до світлових променів, потрапляють на тонку плівку завтовшки $h = 5$ мкм, розміщену на відстані $L = 100$ мм від маски з великою кількістю $N = 3 \cdot 10^{-7}$ см⁻² отворів конічної форми з вхідним діаметром $d = 50$ нм і вихідним $D = 350$ нм. Кожний отвір плівки є для атомів камерою-обскура, яка формує своє індивідуальне зображення «об'єкта» на поверхні підкладки, розміщеної на відстані $l = 10$ мкм за плівкою.

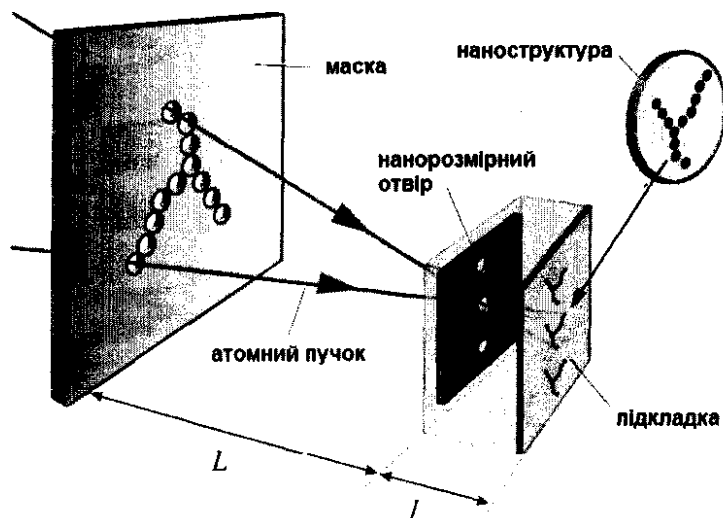


Рисунок 2.9 – Схема атомної камери-обскури

У такій геометрії на підкладці створюється набір зменшених приблизно в $n = L/l = 10000$ раз зображень «об'єкта», утвореними напиленням на поверхню атомів Cr. Чудовою особливістю цього підходу є можливість формувати мільйони складних за формою наночастинок і наноструктур одночасно.

Існують і інші методи атомної оптики, такі як використання різних атомних лінз, атомна нанолітографія та ін.

2.4.4 Формування довільних тривимірних металевих наноструктур за допомогою сфокусованих іонних пучків

Чудовою особливістю сфокусованих іонних пучків є їх здатність модифікувати речовини, руйнувати хімічні і кристалічні зв'язки, з високим просторовим розділенням до 5 нм і на велику глибину до 10 мкм. Модифікація зв'язків в речовині може бути такою сильною, що багато речовин самі по собі стають позитивними резистами. Таким чином, спрямовуючи сфокусований іонний пучок послідовно в потрібні області і прибираючи потім модифіковані ділянки тим чи іншим методом, можна створювати невелике число наночастинок і наноструктур будь-якої складності.

Тривимірна обробка металів за допомогою сфокусованих іонних пучків є типовим прикладом «top-down» нанотехнології.

2.4.5 Основні методи хімічного синтезу плазмонних наночастинок

Дані методи засновані на хімічних реакціях в твердому тілі. Використовуються реакції термічного розкладання солей або комплексів металів, які супроводжуються утворенням кристалічних заготовок металів або оксидів металів з подальшим їх зростанням за рахунок спікання. Розмір утворених частинок становить від 1 до 100 нм [10].

Спосіб отримання наночастинок при осадженні з колоїдних розчинів полягає в хімічній реакції між компонентами розчину і перериванні реакції в певний момент часу. Утворені колоїдні кластери мають розміри від 1 до 100 нм, довго існують в рідкій фазі не осідаючи.

Метод зворотної міцели використовують емульсії типу вода-масло (зворотні міцели). Краплі води нанометрових розмірів, дисперговані в масляній фазі і стабілізовані поверхнево-активними речовинами, виконують роль мікрореактору для синтезу наночастинок. Для отримання твердих нанокластерів змішуються дві ідентичні емульсійні системи з зворотними міцелами, що містять речовини А і В, в результаті обміну утворюється нове з'єднання С, а розмір і форма кластера визначаються радіусом і формою зворотної міцели.

Ізольовані наночастинок методом газофазного синтезу, отримують шляхом випаровування металу, сплаву або напівпровідника при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або на холодній поверхні. Це найпростіший спосіб отримання порошків нанокристалів.

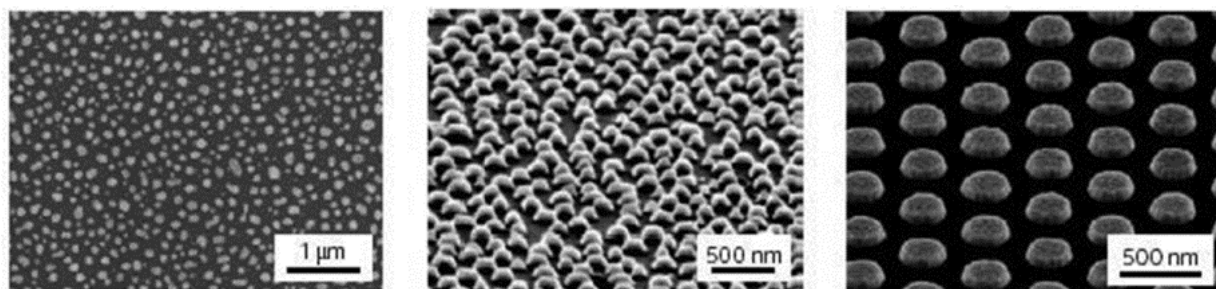
2.4.6 Аналіз можливості отримання плазмонних структур методами тонкоплівкової технології

На тепер методи тонкоплівкової технології добре розвинуті, вони дозволяють отримувати найрізноманітніші структури із суцільних та дискретних

елементів. Розглянемо деякі підходи отримання плазмонних структур для сонячних елементів на основі тонкоплівкової технології.

Відомі різні конструкції і системи з металевих наноструктур у вигляді ґраток на верхній поверхні підкладок, або впроваджених у напівпровідник, або у вигляді рельєфу на нижньому контакті (див. рис.2.6). Створення таких структур вимагають масштаб контролювання розмірів на рівні одиниць нанометрів. На тепер переважають лабораторні технології такого виробництва з використанням малопродуктивних методів, таких як електронно-променева літографія або розмірне розпорошення (нанofрезерування) гостросфокусованим іонним пучком. Однак для промислового, масового, випуску нових плазмонних сонячних елементів і батарей на їх основі потрібні недорогі і масштабовані методи контрольованого виготовлення металевих наноструктур на великій площі. Це один з найважливіших напрямків діяльності сучасних технологів-розробників, і треба відзначити, що вже є певні успіхи.

Розглянемо приклади, як можна виготовити ґратку з металевих наночастинок на верхній поверхні сонячного елемента. Найпростішим способом формування металевих наночастинок на підкладці є термічне осадження тонкої (10-20 нм) плівки металу у вакуумі, яку потім нагрівають протягом 60 хв в атмосфері форм-газу при помірній температурі (200-300° С), щоб викликати агломерацію металевої плівки силою поверхневого натягнення в ґратку з окремих наночастинок. Це призводить до утворення випадково розподіленого масиву наночастинок Ag діаметром (100-150 нм) напівсферичної форми, які добре підходять для уловлювання світла (рис.2.10а).



а

б

в

Рисунок 2.10 – Приклади ґраток (масивів) металевих (Ag) наночастинок для плазмонних сонячних елементів. Адаптовано з [2]

Детального контролю над розміром наночастинок Ag, аспектним відношенням (відношенням висоти і діаметра) і щільністю можна досягти за допомогою осадження через маску/шаблон. Було показано [2], що подібну маску можна виготовити з пористого оксиду алюмінію, а форму наночастинок додатково регулювати термічним відпалом при 200° С, який також призводить до напівсферичних частинок (рис.2.10б).

Була виконана імпрінтингова літографія з підкладкою [2], в якій золь-гель маска формувалася м'якою літографією з використанням гумового штампа, потім випаровувався Ag і здійснювалася вибухова літографія. Цей процес призводить до контролю інтервалу між частинками з допуском <0,1 нм. Приклад ґраток з наночастинок, виготовлених з використанням цього методу, показаний на рис.4в.

Нарешті, для отримання масиву наночастинок можна застосувати магнетронне іонне розпилення [11], при якому нагрів конденсату і утворення металевих сферичних частинок-глобул цілком можливо забезпечити вибором режиму живлення магнетронного розряду і електричного потенціалу підкладки.

2.5 Висновки до розділу

В залежності від способу розміщення металевих наночастинок в структурі СЕ залежить спосіб яким частинки захоплюють світло. Найпростішим методом реалізації в технологічному процесі є розміщення плазмонних частинок на поверхні фотоелемента. Таким способом можна збільшити оптичний шлях проходження світла в ТСЕ шляхом розсіювання випромінювання.

Плазмонний резонанс залежить від розмірів, форми і металу виготовлення наночастинки. Найпоширенішими формами, якими користуються дослідники є сфери та напівсфери. В якості металу для СЕ з видимим спектром поглинання найчастіше вибирають золото, що менше піддається окисленню і срібло, що має кращу абсорбцію при певних розмірах наночастинки.

Застосування нанотехнологій у виробництві СЕ відкриває можливості збільшення ефективності перетворення сонячної енергії в електричну і суттєвого зменшення витрати напівпровідникового матеріалу. В даний час існує достатньо велика кількість методів створення наноструктур на поверхні металу та діелектрика. Все це створює сприятливі умови для подальшого розвитку технологій та широкому впровадженні їх в виробництві СЕ.

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піппис	Лата		53

3 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСОБІВ ВИГОТОВЛЕННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ

3.1 Вихідні передумови виготовлення СЕ з плазмонними наночастинками

В даному розділі будуть показані основні етапи виготовлення СЕ з плазмонними наночастинками, запропоновані послідовні технологічні етапи, і на цьому тлі описані перспективи розвитку інших можливих методів виготовлення плазмонних СЕ.

На рис.3.1 схематично показано поперечний переріз сонячного елемента з плазмонними частинками на основі *p-n* гомопереходу. Основою елемента є пластина товщиною 200÷300 мкм з монокристала Si. Товщина пластин вибирається швидше виходячи з структурних критеріїв, ніж з вимог повного поглинання світла.

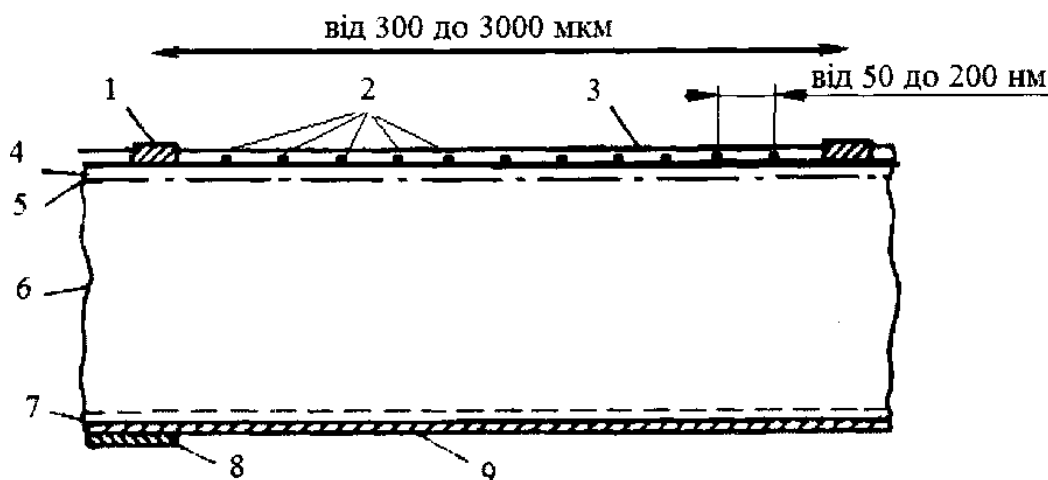


Рис.3.1. Типова геометрія СЕ з плазмонними частинками 1 – лицьовий сітчастий струмознімальний контакт (багатошарова система Ti–Pd–Ag–припій); 2 – наночастинки із Au або Ag; 3 – покриття для просвітлення; 4 – легований шар *n*-типу товщиною 0,2 мкм; 5 – шар об'ємного заряду товщиною 0,5 мкм; 6 – база *p*-типу товщиною 200 мкм; 7 – *p*⁺ шар товщиною 0,5 мкм; 8 – тильний контакт; 9 – струмознімальна шина

Параметри типового елемента на основі $n^+ - p - p^+$ структури наведені в табл.3.1:

Таблиця 3.1 Параметри кремнієвого фотоелемента з плазмонними наночастками [8,12,13]

Шар p^+	Легуюча домішка	A1
	Товщина, мкм	0,5
	τ_e , мкс	0,4
	L_n , мкм	1÷10
Базовий шар p -типу	Легуюча домішка	B
	Товщина, мкм	250
	p , см^{-3}	10^{16}
	u_p , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	300
	u_n , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	1200
	ρ , Ом·см	2÷3
	T_e , мкс	6÷50
	L_n , мкм	100÷400
	S , швидкість поверхневої рекомбінації, $\text{см}/\text{с}^2$	$0,3\div 10^3$
Дифузійний p -шар	Легуюча домішка	P
	Товщина, мкм	0,1÷0,2
	p , середнє значення, см^{-3}	0,94
	P_p , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$(1 - 20)10^{-11}$
	D , середнє значення, $\text{см}^2/\text{с}$	1
	ρ , середнє значення, Ом·см	$10^{-3}\div 10^{-2}$
	ρ , на поверхні, Ом/смг	25÷500
	T_h , мкс	$10^{-4}\div 10^{-3}$
	S , $\text{см}/\text{с}$	10^{-4}
Плазмонні частинки	D , діаметр, нм	50÷150
	S , відстань між частинками, нм	50-200
Сонячний елемент	Площа, см^2	4
	W_d , мкм	0,4
	V_d , В	0,94
	R_s , Ом·см	0,05÷0,3
	Відстань між струмознімальними смугами на лицьовій поверхні, мм	5-30
	Ступінь покриття поверхні контактами, %	5÷10

Шар n -типу товщиною $0,4 \div 0,5$ мкм створюють дифузійним способом, потім наносять металеві наночастинки, електричні контакти і просвітлювальне покриття. Перехід формується при дифузії атомів Р або As з газоподібних дифузантів PH_3 , POCl або AsH_3 , що містяться в газі-носії. Для придушення утворення мертвого шару поверхневу концентрацію домішок обмежують. З цією метою іноді додають кисень, який утворює "дифузоване скло" на основі SiO_2 , яке потім видаляють.

В якості тильного контакту зазвичай використовують шар A1, осадженого методом термічного випаровування у високому вакуумі. Для ініціювання дифузії частини шару A1 проводять термічний відпал, наприклад, при температурах $500 \div 800^\circ\text{C}$ протягом 15 хв. Утворений при цьому p +-шар знижує контактний опір. Для створення досить товстого p +-шару товщиною 0,2 мкм потрібно відпалювати пластину при $700 \div 800^\circ\text{C}$ протягом 4 год., і одночасно утворюється електричне поле, що знижує вплив поверхневої рекомбінації на тильній поверхні [14].

Лицьова контактна сітка має складну структуру. Найкращим матеріалом для контакту могло б стати срібло, однак воно має погану адгезію до чистої поверхні кремнію Si. Для покращення адгезії використовують проміжний шар титану Ti товщиною 40 нм. Однак у вологому середовищі між Ti і Ag відбувається електрохімічна реакція, тому між ними для запобігання корозії часто вводять шар Pd товщиною 20 нм. Поверхневий контакт відпалюють при $500 \div 600^\circ\text{C}$ протягом $5 \div 30$ хв. Для зменшення опору стікаючого струму товщина шару Ag повинна бути досить великою, близько 5 мкм. Для зменшення послідовного опору R_s сонячного елемента додатково наносять припій Pb-Sn, занурюючи його в розплав, тим самим збільшуючи поперечний переріз струмознімальної доріжки. Поверхневий контакт має форму сітки, контактні смужки якого в залежності від питомого опору і товщини n -шару розділені зазором від 0,03 см (в разі фіолетових елементів) до 0,3 см і з'єднані загальним контактом. Контактна сітка і загальний контакт займають від 5 до 10% загальної площі елемента. Багатошаровий Ti-Pd-Ag контакт інколи наносять і на тильну

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Піліпис	Дата		56

поверхню, зокрема при створенні тунельного контакту до $p+$ -шару, легованого алюмінієм.

Оскільки в використовуваному спектральному діапазоні, від 0,35 до 1,1 мкм, коефіцієнт відбивання чистого кремнію приймає значення $33 \div 54\%$, на його поверхню необхідно наносити просвітлювальне покриття. Оптимальне одношарове покриття знижує коефіцієнт відбивання в усьому інтервалі приблизно до 10 %, а двошарове – до 3%. У якості просвітлюваного покриття використовують шари SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiO_2 і Ta_2O_5 , причому останній з них особливо ефективний для сонячних елементів з розширеною областю спектральної чутливості зважаючи на його високе пропускання в УФ діапазоні.

Замість просвітлювального шару або разом з ним на поверхню кристалу наносять металеві наночастинки. Для кремнієвих фотоелементів переважно вибирають Au або Ag. Якщо необхідно забезпечити точний контроль розмірів частинок, як правило використовують літографічні методи. Ці передові технологічні методи, які часто є дорогими, забирають багато часу, і в більшості випадків важко піддаються масштабуванню. Якщо точна морфологія частинок металу має менше значення, методи самоутворення наночастинок є більш привабливими для досліджень з промислової точки зору, так як вони часто набагато дешевші, швидші і легко масштабуються.

Встановлено, що тонка $5 \div 15$ нм плівка з благородного металу на Si або конденсованій поверхні діоксиду кремнію утворює наночастинки в діапазоні діаметрів $20 \div 150$ нм при відпалі в вакуумі в атмосфері з азотом при температурі 200°C протягом 60 хв. Подібні методи широко описані в літературі і використовувались для створення плазмонних частинок зі срібла, золота і міді.

Нанесенням просвітлювального покриття і плазмонних частинок закінчується виготовлення сонячного елемента, причому покриття служить також для пасивації поверхні і захисту її від корозії під впливом атмосфери.

Сонячні елементи, які використовуються в космосі, додатково покривають склом для захисту від низькоенергетичних протонів.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпс	Дата		57

Нижче наводиться технологічний ланцюжок виготовлення сонячного елемента.

1) Контроль якості кремнієвого злитка (діаметр зливка може перевищувати 15 см, а довжина – понад півметра).

2) Поділ на пластини. Товщина їх зазвичай 0,5 мм а втрати при різанні становлять 0,2 мм. Із-за нарізання пластин утворюються дефекти, які потім видаляють шляхом полірування і травленням поверхні.

3) Знежирення і очищення.

4) Механічне полірування. Замість цього, як правило, можна використати хімічне полірування на велику глибину.

5) Травлення. Наприклад, полірування при 110°C в 40%-ому розчині NaOH+H₂O, потім можна використовувати травлення, що створює текстуровану поверхню.

6) Остаточне очищення. Чергування очищення в розчинах HCl-H₂O і HF і промивання.

7) Проведення двосторонньої дифузії фосфору з суміші газів PH₃+Ar+O₂ при 865°C протягом 15 хв.

8) Видалення склоподібного шару дифузанта шляхом травлення в HF.

9) Осадження Al товщиною 50 нм на тильну поверхню методом випаровування в вакуумі.

10) Проведення дифузії Al, для створення p⁺ шару, при 800°C протягом 15 хв. через n-шар на тильній поверхні.

11) Маскування для створення малюнка струмознімальної сітки за допомогою фотолітографії або тіньової маски.

12) Осадження Ti, Pd і Ag на лицьову і тильну поверхні.

13) Видалення маски.

14) Маскування для нанесення 15 нм плівки з Au.

15) Осадження Au вакуумним випаровуванням, або магнетронним способом і видалення маски.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата		58

16) Відпал в вакуумі в атмосфері з азотом при температурі, 200°C протягом 60 хв.

17) Занурення в припій.

18) Осадження просвітлювального покриття, наприклад Ta_2O_5 , і подальше випікання при 450°C протягом 1 хв.

19) Різка заготовок на прямокутники і обробка торців для видалення дифузійних закороток по торцях.

20) Контроль якості і відправка на виготовлення сонячних батарей.

Описана схема технологічного процесу значною мірою спрощена, до неї не увійшли численні етапи очищення і контролю параметрів, необхідні при виробництві фотоелементів. У ряді випадків для виготовлення сітчастого струмознімального контакту застосовується спосіб трафаретного друку за допомогою пасти з срібла, що включає наступну термообробку [15].

3.2 Виготовлення кристалу кремнію

Кремній – легкий елемент, пластичний тільки при нагріванні до температур близьких до температури плавлення 1410 °C, він дуже стійкий до хімічного впливу. На його поверхні практично миттєво утворюється шар SiO_2 товщиною 1 – 2 нм, потім товщина оксиду поступово зростає до 5 – 6 нм. Кремній стійкий до дії більшості кислот, за винятком суміші $HF+HNO_3$, але легко розчиняється в КОН або NaOH з виділенням H_2 . Матеріал відносно легко піддається оптичній поліровці, однак через великий показник заломлення, при виготовленні з нього оптичних елементів, необхідно наносити просвітлювальні покриття.

Перетворення вихідного піску в високочистий кремній відбувається через наступні основні етапи:

- 1) відновлення SiO_2 до Si в електродуговій печі з графітовими електродами;
- 2) отримання проміжного хімічного продукту, наприклад трихлорсилану;
- 3) очищення дистиляцією або іншими способами;

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпис	Дата		59

- 4) відновлення проміжного хімічного продукту до чистого кремнію в високочистих умовах;
- 5) відливання у форми, зручні для подальшого вирощування кристалів;
- 6) вирощування кристала, що передбачає додаткове очищення за рахунок сегрегації певних домішок.

Після зазначених етапів концентрація домішок знижується від $1 \div 10\%$ приблизно до $10-7\%$.

Стандартні аналітичні методи, такі як оптичний спектральний аналіз, є занадто грубими для вимірювання рівнів концентрацій менше відсотка, і потрібні більш точні методи, наприклад мас-спектроскопія або нейтронний активаційний аналіз. Часто для оцінки максимальної концентрації домішок в вирощеному кристалі або в готовому приладі вимірюють їх електричні властивості. Особливу увагу приділяють елементам III і V груп періодичної таблиці елементів, які є в кремнії легуючими домішками, а також домішки Au, Cu і Fe, що створюють ефективні рекомбінаційні центри, різко зменшуючи час життя нерівноважних носіїв заряду.

Відновлення SiO_2 до Si в електродуговій печі з графітовими електродами – промисловий процес, який використовується в великих масштабах, що дає до $98 \div 99\%$ чистого кремнію за ціною приблизно 1 дол. за 1 кг. Відомі спроби попереднього очищення кремнію для напівпровідникових джерел струму методом ненаправленої кристалізації розплаву в дуговій печі.

Існує багато способів, відповідно до яких з металургійно чистого кремнію отримують сполуки, які придатні до очищення за дешевшими технологіями. У більшості випадків мають справу зі з'єднаннями які вміщують галогени, оскільки вони при низькій температурі знаходяться в газоподібному або рідкому стані і дозволяють досягти високого ступеня очищення простою дистиляцією. Очищену дистиляцією сполуку потім відтворюють воднем, активним металом або шляхом піролізу.

У промисловості найбільш поширений метод, заснований на спрощеній реакції SiCl_4 (або 2SiHCl_3) + $2\text{H}_2 \rightarrow$ нагрів $\rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$ (або $2\text{Si} + 6\text{HCl}$).

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Анк
Змн	Анк	№ локум.	Піліпис	Дата		60

Газ SiCl_4 , що утворюється під час хлорування кремнію в рідкій ванні, дистиллюють приблизно при 58°C (у ряді випадків застосовують проміжні операції очищення) і потім осаджують на нагріті підкладки з кварцу або танталу, а частіше на стрижні з кремнію, нагріті за допомогою ВЧ індукційної печі в газі водню приблизно при 950°C .

У ряді випадків для придання кремнію форми, необхідної для вирощування кристала, застосовують лиття. Введення цієї операції пов'язане зі значними труднощами. Гарячі ливарні форми є джерелами домішок, оскільки розплавлений кремній розчиняє в різних ступенях всі без винятку метали і навіть трохи розчиняє тиглі з SiO_2 , домішки з якого переходять в розплав. При охолодженні об'єм, який займає кремній, збільшується на 9%, що призводить до руйнування ливарної форми, виготовленої з SiO_2 . Деякі переваги дають форми, виготовлені з Si_3N_4 і SiC . При використанні охолоджуваних форм вдається локалізувати домішки в поверхневих шарах.

Існує багато способів вирощування монокристалів Si з газової і рідкої фаз, розплаву. Коротко розглянемо два найбільш поширених з них: вирощування кремнію методом Чохральського і методом зонного плавлення.

В процесі вирощування кристалів необхідно, щоб кристалізація відбувалася в умовах, найбільш близьких до термодинамічної рівноваги. Методи вирощування кристалів можна об'єднати в три великі групи:

1. Однокомпонентні системи. Матеріал кристалізується з власної рідкої або парової фази.
2. Багатокомпонентні системи. Матеріал кристалізується при охолодженні перенасиченого розчину, наприклад з розчину Si в In.
3. Багатокомпонентні системи з хімічною реакцією. Матеріал кристалізується в результаті реакції в паровій або рідкій фазі в центрах кристалізації або поблизу них, наприклад як у разі піролітичної реакції $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$.

Характерний представник першої групи – метод Бріджмена, в якому кристалізація відбувається при повільному проходженні замкнутого контейнера,

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпис	Лата		61

що містить розплав, через зону з температурним градієнтом. Однак цей метод в даному випадку непридатний через розчинення стінок контейнера, прилипання матеріалу на них і розширення кремнію при охолодженні.

Щоб уникнути цих недоліків в даний час більшість монокристалів Si вирощують методом Чохральського, модифікованим Тілом і Літлом, в якому вплив контейнера частково усунуто завдяки витягуванню кристала із розплаву (див. рис.3.2).

У методі зонної плавки взагалі не використовують контейнер, а тонка рухома зона розплаву утримується в межах циліндричної форми кристала за рахунок сил поверхневого натягу.

При вирощуванні кристала з рідкої фази швидкість росту визначають два основні чинники. Перший головний з них – відведення прихованої теплоти кристалізації, другий – час, необхідний атому, що знаходиться в рідині, для дифузії до відповідної ділянки кристала; цей фактор мінімальний в системах з непереохолодженою рідиною. Час дифузії відрізняється для різних кристалографічних граней, що зазвичай призводить до артефактів в злитках і впливає на розподіл домішок. Багато інших чинників, включаючи характер розподілу температурних градієнтів в рідині і твердому тілі, концентрацію домішок, кристалографічну орієнтацію, поверхневі дефекти, форму міжфазної межі зростання, по-різному впливають на зростання кристала.

Однак, якщо велика частина рідини переохолоджена, вплив зазначених чинників стає домінуючим. Наприклад, дендритний ріст визначається сімейством двійникових площин, які полегшують селекцію вільних центрів утворення заготовок в переохолодженому розплаві, де швидкість росту надзвичайно висока. Таким же чином при вирощуванні ниткоподібних кристалів із парової фази одиночна гвинтова дислокація визначає вісь швидкого утворення заготовок.

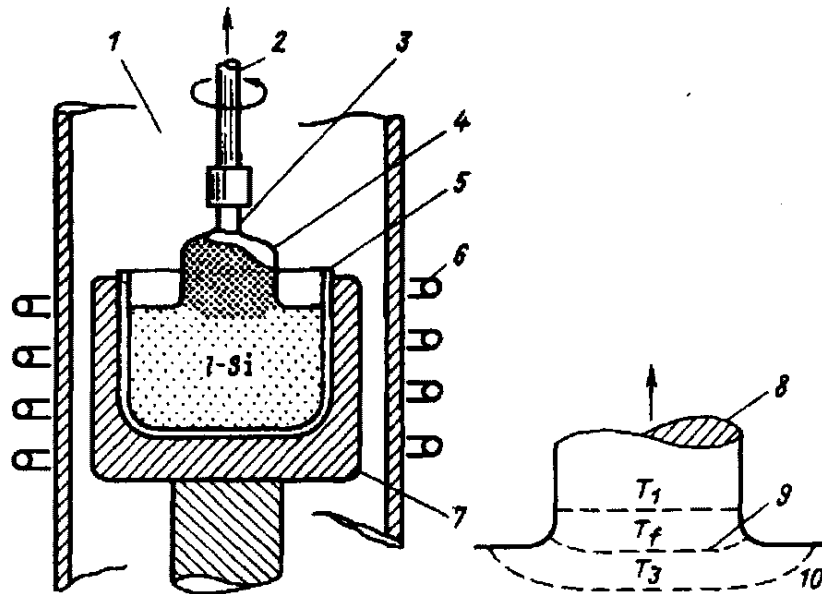


Рисунок 3.2 – Схема установки для вирощування кристалів за методом Чохральського: 1 – вакуум або інертна атмосфера; 2 – стрижень для витягування кристала; 3 – кристалічна затравка; 4 – зростаючий кристал; 5 – кварцовий тигель; 6 – високочастотний індуктор; 7 – графіт, що нагрівається індукційними струмами; 8 – кристал Si; 9 – фронт кристалізації; 10 – рідкий кремній

Процес вирощування кристалів методом Чохральського можна простежити, звернувшись до схеми установки, показаної на рис.3.2. В процесі вирощування контролюють температуру тигля, швидкість витягування кристала із розплаву і перемішування розплаву при обертанні тигля або кристала, який витягується. Конструктивні особливості установки передбачені для того, щоб:

- забезпечити необхідну форму теплових полів поблизу межі зростання,
- регулювати теплові втрати в області виходу кристала з розплаву через затискний патрон, який тримає початковий кристал.

Для ініціювання росту кристалу початковий кристал опускають в розплав, плавно зменшують його температуру і починають витягати кристал з розплаву.

В більшості модифікацій методу Чохральського прихована теплота кристалізації виділяється головним чином за рахунок теплового випромінювання, інтенсивність якого визначається випромінюючою площею і

температурою навколишнього середовища. Тому діаметр кристала залежить від співвідношення між швидкістю витягування і характером температурних полів. Вплив поверхневого натягу відносно малий при знаходженні межі росту значно вище або нижче рівня розплаву.

Зазвичай в якості матеріалу тигля, в якому розплавляють кремній, використовують SiO_2 , температура розм'якшення якого близько 1600°C . Легуючі домішки розчиняють в розплаві, і до початку кристалізації розплав гомогенізується. Кристалізацію проводять у вакуумі в середовищі інертного газу. Кристали витягають зі швидкістю $10^{-4} \div 10^{-2}$ см/с і обертають з частотою $10 \div 40$ об/хв. Часто одночасно здійснюють обертання тигля в протилежному напрямку.

В даний час найкращим матеріалом для виготовлення тигля є кварц. Він повільно розчиняється в рідкому кремнії згідно реакції [16]:



до насичення розплаву киснем, відповідно до концентрації $(2 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, і тільки після цього утворюється монооксид SiO . Монооксид кремнію випаровується, проте домішки, що містяться в кварці, залишаються в розплаві. У зв'язку з цим слід мінімізувати відношення поверхні до об'єму тигля і застосовувати кварц високої чистоти. Як матеріал тигля використовується також графіт, однак вуглець частково розчиняється в кремнії, утворюючи включення SiC . Крім того, забруднення розплаву домішками відбувається, оскільки графіт важко піддається очищенню.

Методом Чохральського вирощують злитки діаметром до 30 см і довжиною до декількох метрів.

Інші методи вирощування кремнію

Висока вартість операцій різання злитків на пластини та їх полірування стимулювала розвиток методів вирощування кремнію безпосередньо у вигляді тонких стрічок, серед яких:

– EFG-спосіб отримання профільованих кристалів;

					МП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата		64

- спосіб з плівковим підживленням при крайовому обмеженні зростання;
- вирощування стрічок між дендритами.

Перший з них, протягом ряду років використовується для промислового вирощування труб з сапфіра, стрічок і матеріалів циліндричної форми.

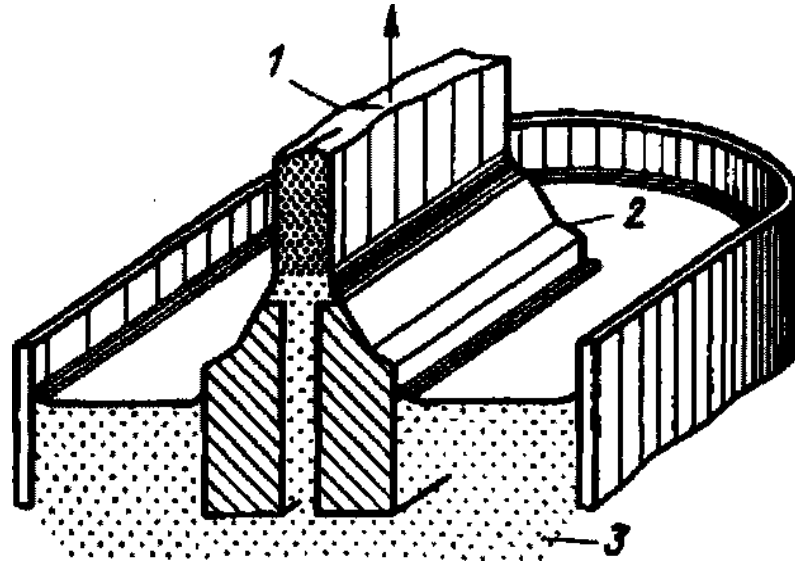


Рисунок 3.3 – Спрощена схема вирощування кремнієвої стрічки EFG-способом: 1 – кремнієва стрічка; 2 – формоутворювач; 3 – рідкий кремній

Відповідно до EFG-способу графітовий формоутворювач з щілиноподібним отвором частково занурюють в тигель з розплавленим кремнієм. Рідкий кремній змочує формоутворювач і, протікаючи через щілину, підживлює твердофазну зону вирощуваної стрічки, як це показано на рис.3.3. Форма стрічки визначається формою верхньої поверхні формоутворювача, поверхневим натягом, температурними градієнтами і швидкістю витягування самої стрічки. Даний спосіб дозволяє забезпечити швидкості витягування стрічок товщиною 0,5 мм і шириною до 5 см при 5 см/хв. Гнучкість стрічок дозволяє скручувати їх в рулони великого діаметра і за один технологічний цикл вирощувати стрічки довжиною до 20 м. Стрічка не вимагає застосування операції полірування.

Стрічки, вирощені EFG-способом, мають досить високу щільність дислокацій і двійників. Оскільки графіт трохи розчиняється в рідкому кремнії, ерозія матеріалу формоутворювача і включення SiC представляють при цьому

найбільш складну проблему. Деякий успіх був досягнутий при використанні формоутворювачів виконаних з SiO_2 .

У сонячних елементах з дифузійним р-п-переходом, виготовлених з кремнієвої стрічки, був отриманий ККД 14,6% в умовах освітлення АМ1; з вдосконаленням технології виготовлення сонячних елементів очікують отримання ще більш високих ККД. Цей спосіб знайшов цікаве застосування для вирощування пустотілих трубчастих сонячних елементів. Можливість пропускання потоку охолоджувача безпосередньо через сонячний елемент дозволяє ефективно використовувати їх в концентраторних системах.

У випадку виготовлення дендритних стрічок, два паралельних дендрита формують межу пластин або стрічки, які витягуються із переохолодженого розплаву. Одна або кілька парних площин, які паралельні площині стрічки і заходять через її центр, стабілізують зростання, при цьому не потрібно ніякого формоутворювача. При ширині стрічки 4 см були отримані швидкості росту близько 10 см/хв.. і відповідні швидкості виходу продукції близько 27 см/хв.

При вирощуванні стрічок між дендритами необхідний ретельний контроль температури. За якістю вони близькі до досконалих матеріалів, вирощених методом Чохральського, а присутність парних площин, як виявилось, не впливає на ККД сонячних елементів [18]. Було виготовлено сонячні елементи з ККД 17,5% за умови освітлення АМ1.

Вирощування кремнію з розчину можна здійснити при температурах менших ніж температура плавлення, використовуючи в якості розчинників Ga або Sn. Однак через низьку швидкість вирощування цей спосіб не знайшов широкого застосування.

При вирощуванні плівок Si методом вакуумно-термічного випаровування потрібна висока температура джерела випаровування (понад 1800°C) і високий вакуум (не більше $1,53 \cdot 10^{-5}$ Па) для запобігання утворенню SiO . Для отримання епітаксійних або полікристалічних плівок з великим розміром зерен температура підкладки повинна перевищувати 1000°C . При цьому знижуються також щільності дислокацій і дефекти упаковки. Температуру можна знизити при

випаруванні плівок Pt або інших металів товщиною в кілька моношарів. Атоми металу на поверхні зростаючої плівки Si істотно збільшують поверхневу рухливість атомів Si, стимулюючи кристалічне зростання.

Більш широко використовують метод хімічного осадження з парової фази, заснований на розкладанні SiCl_4 , SiHCl_3 або кремнійорганічних сполук на гарячій підкладці. Швидкості росту при низьких температурах визначаються швидкістю хімічної реакції, а при високих – процесами дифузії та сильно залежать від газового потоку і тиску. При температурах $1100\div 1300^\circ\text{C}$ можливо досягти швидкості росту $6\div 14$ мкм/хв, хоча для отримання більш досконалої кристалічної структури більше підходять швидкості близько 1 мкм/хв. Серед достоїнств методу – простота контрольованого легування, здійснюваного шляхом введення газоподібних домішок, таких як діборан, фосфін або арсин, в газовий потік, а також можливість травлення підкладок. Простою зміною потоку легуючої домішки можна послідовно вирощувати шари *p*- і *n*-типів провідності. В умовах епітаксiального зростання вирощують шари високої якості.

Інші способи вирощування стрічкового кремнію засновані на:

- а) зануренні підкладок з силікату алюмінію або кераміки на основі оксиду алюмінію в розплавлений кремній;
- б) прокатці кремнію при температурах близько 1380°C ;
- в) методом лиття спрямованої кристалізації з подальшим різанням злитка на пластини, в яких всі межі зерен нормальні до площини пластини;
- г) епітаксії з рідкої фази з використанням розчину Si в Sn.

Метод спрямованої кристалізації привернув значний інтерес своєю дешевизною. Відповідно до однієї з його модифікацій на одному кінці контейнера з розплавленим кремнієм встановлюють теплообмінник таким чином, щоб отримати фактично одномірний температурний градієнт. Отримані злитки відрізняються високою досконалістю, розмір зерен в них перевищує кілька міліметрів.

Поліпшенню якості кремнієвих стрічок сприяє їх зонна плавка за допомогою скануючих електронно-променевих або лазерних джерел енергії.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
ЗМН	Арк	№ доквм.	Піліпис	Лата		67

3.3 Легування кремнію

Ефективність перетворення енергії сонячними елементами вирішальним чином залежить від концентрації дефектів, що впливають на тривалість життя τ неосновних носіїв заряду в активних шарах. З ростом τ збільшується не тільки струм короткого замикання але і напруга холостого ходу, внаслідок зменшення зворотного струму насичення. Другим за важливістю контрольованим параметром є питомий опір.

Дефекти можна розбити на дві великі групи: структурні дефекти (дислокації, міжвузольні атоми, вакансії, двійники і малокутові межі зерен) і домішки (чужорідні атоми впровадження або заміщення). Часто в результаті взаємодії чужорідних домішок із структурними дефектами утворюються дефектні комплекси. Дефекти можуть бути як електрично активними, так і електрично неактивними.

Проявлення їх електричної активності, як донора, або акцептора, або рекомбінаційного центру, визначається положенням енергетичного рівня в забороненій зоні напівпровідника і положенням рівня Фермі. Як правило, рівні, розташовані в межах декількох kT від зони провідності або валентної зони, є ефективними донорами або акцепторами, але не є рекомбінаційними центрами. Рекомбінаційні центри енергетично близькі до центру забороненої зони. Особливо це стосується глибоких донорноподібних (акцепторно-подібних) станів в матеріалі p -типу (n -типу), що є ефективними рекомбінаційними центрами і знижують час життя носіїв заряду. На рис.3.4 показані енергетичні рівні різних домішок в Si.

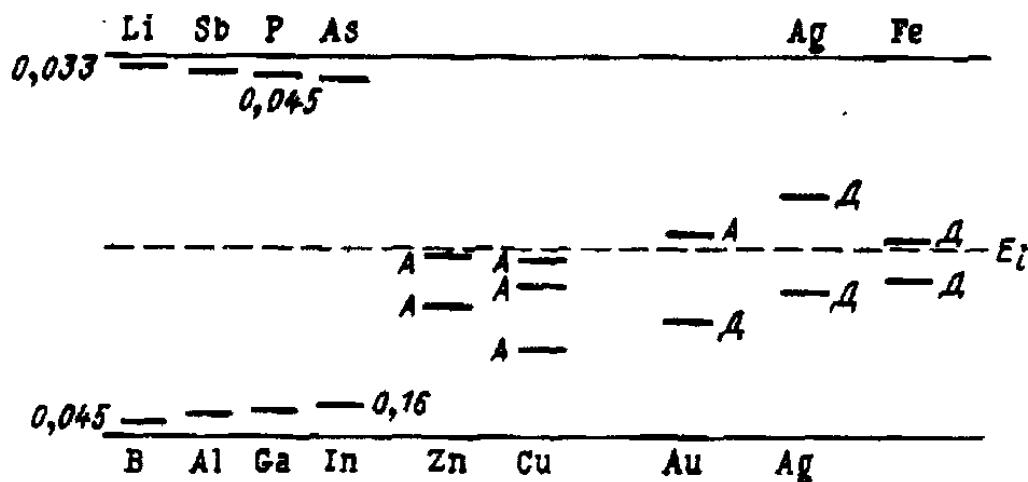


Рисунок 3.4 – Енергії іонізації різних домішок в Si. Енергії донорів (d) і акцепторів (a) відраховуються від дна зони провідності для центрів, розташованих вище середини забороненої зони, і від верхньої межі валентної зони для центрів, розташованих нижче середини забороненої зони

Легуюча домішка для будь-якого напівпровідника обирається виходячи з положення її енергетичного рівня в забороненій зоні, розчинності в напівпровіднику і коефіцієнта дифузії D . При занадто великому значенні D атоми домішки рухливі навіть при кімнатній температурі, що призводить до нестабільності в 20-річному часовому масштабі. Домішка, крім того, повинна мати коефіцієнт сегрегації, що відповідає обраному способу вирощування кристалу. В якості легуючої домішки в кремнію найбільш часто використовують фосфор (донорна) і бор (акцепторна домішка). Внаслідок розсіювання на зарядженій домішці, рухливість електронів і дірок зменшується з ростом концентрацій N_d і N_a донорної і акцепторної домішок. Це зменшення настає при N_d і $N_a \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в кремнію як для n - так і p -типів провідності. Крім того, при великій концентрації домішок може зменшитися час життя неосновних носіїв заряду внаслідок спотворення кристалічної решітки і утворенню комплексів.

У кремнієвих сонячних елементах необхідно враховувати механізм Оже-рекомбінації. Тому ефективний час життя τ неосновних носіїв заряду пов'язаний з часом життя τ_{SRH} по рекомбінаційному механізму Шоклі-Ріда-Холла.

У якісних матеріалах, де $\tau_{SRH} \sim 50$ мкс, при N_a або $N_d > 5^{-10} \text{ см}^{-3}$ ефективний час життя носіїв заряду визначається Оже-рекомбінацією.

Зазначений вплив ступеня легування на рухливість і час життя носіїв заряду обмежує межі по концентрації легуючої домішки в активних поглинаючих світло шарах сонячних елементів.

Час життя τ лінійно залежить від концентрації цих домішок (див. рис.3.5, рис.3.6). Наприклад, концентрація Au в кремнію не повинна перевищувати 10–7%. Особливо небезпечні для Si домішки Na, Cu і Fe, оскільки вони, крім того, мають високі коефіцієнти дифузії. Особливий вплив надають дефекти або домішки, введені в процесі вирощування кристала, обумовлений ними діапазон змін часу життя носіїв заряду може бути досить великий.

При подальшій технологічній обробці також може відбуватися значна зміна τ за рахунок утворення комплексів домішок і інших дефектів в процесі термообробки при відносно низьких температурах.

Введення легуючих домішок в базову область здійснюють, як правило, в процесі вирощування кристала. Потім, наприклад, шар n -типу на базі p -типу можна отримати дифузійним введенням донорних домішкових атомів в базовий шар, концентрація яких повинна перевищувати частку акцепторів в базовому шарі, а також вирощуванням додаткового n -шару (наприклад, хімічним осадженням з парової фази) або методом іонної імплантації. В даний час практично всі кремнієві сонячні елементи створюють за допомогою дифузійного легування. Легуюча домішка може бути доставлена в область дифузії одним із таких способів:

- 1) введенням в потік у газоподібній або паровій фазі (наприклад, BCl_3 в зволожений потік H_2 або N_2 або P_2O_5 в осушеному газі);
- 2) дифузією з тонкої плівки легуючої домішки, осадженої вакуумно-термічним випаровуванням або електролітично;
- 3) дифузією з інертного твердого шару, що містить легуючу домішку (наприклад, з склоподібних шарів силікатів що містить бор і борат калію);

- 4) дифузією з шарів порошкоподібного легованого оксиду SiO_2 , нанесених намазуванням, центрифугуванням, розбризкуванням або трафаретним друком;
- 5) дифузією з легованого шару SiO_2 , отриманого методом хімічного осадження з парової фази.

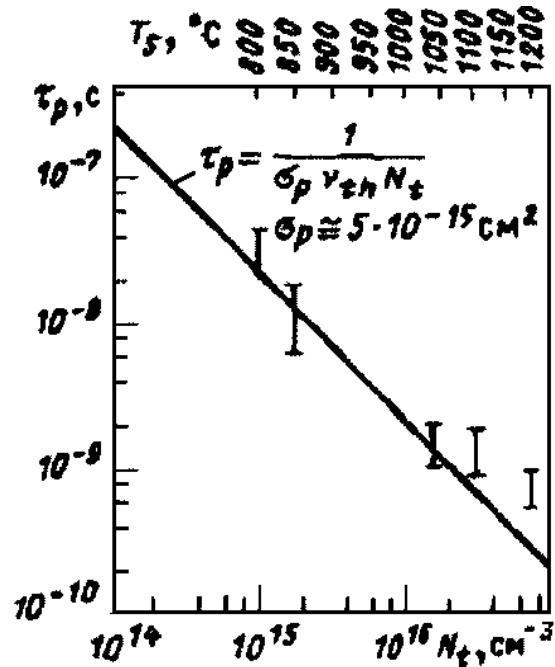


Рисунок 3.5 – Залежність часу життя τ_p неосновних носіїв заряду в n -Si від концентрації N домішки Au. З цієї залежності випливає, що перетин захоплення дірок $\sigma_p = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$; T_s – температура насичення золотом,

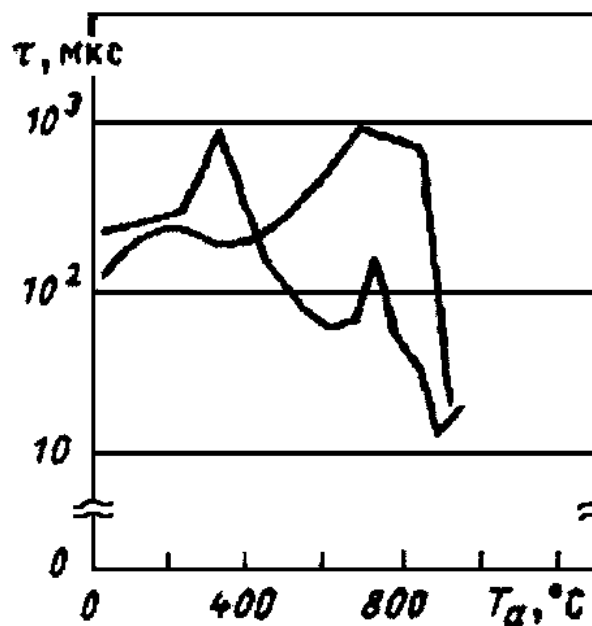


Рисунок 3.6 – Залежність часу життя τ нерівноважних носіїв заряду від температури T та ізохронного відпалу кремнію з питомим опором $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Дифузійне введення фосфору в кремній зазвичай виконують при температурі 950°C протягом 10 хв, товщина дифузійного шару при цьому дорівнює $0,25 \text{ мкм}$.

Процес дифузії ідеально підпорядковується законам Фіка, відповідно до яких концентраційний профіль домішки для джерела домішки нескінченної потужності можна описати виразом:

$$N(x, t) = N_0 [1 - \operatorname{erf} (x/2\sqrt{Dt})].$$

Однак, у більшості випадків профіль складніший через залежність коефіцієнта дифузії від концентрації домішки і вакансій і з огляду на відхилення температурної залежності коефіцієнта дифузії від закону Арреніуса.

З ростом тривалості дифузійного процесу формується концентраційне плато, яке відповідає межі розчинності дифузанта, як у випадку дифузії атомів Р. При охолодженні кремнію висока концентрація легуючої домішки призводить до порушень в кристалічній решітці з утворенням дислокацій та інших дефектів, яким відповідають глибокі рівні. В сильно легованій області різко знижується час життя носіїв заряду до $\tau = 10^{-10} \text{ с}$.

Цей ефект обумовлює наявність на поверхні так званого мертвого шару, що зменшував фотореакцію багатьох ранніх конструкцій кремнієвих сонячних елементів (в 1970 – 1975 рр.) в короткохвильовій області спектра. Уникнути наявності мертвого шару можна шляхом:

- 1) зниження концентрації легуючої домішки на поверхні в процесі дифузії, наприклад використовуючи склоподібне джерело домішок, що підтримує поверхневу концентрацію при значенні нижче межі розчинності домішки в кремнії;
- 2) дифузії з джерела обмеженої потужності (наприклад, застосовуючи тонку плівку, яку отримують вакуумно-термічним випаровуванням);

- 3) проведення короткочасної дифузії, видалення джерела домішки і подальшого продовження процесу фактично з джерела обмеженої потужності;
- 4) видалення пошкодженого шару після дифузії.

Ефективний спосіб отримання легованого шару – просто його нарощувати на поверхні базової пластини шляхом хімічного осадження з парової фази, тобто введенням домішки, змінюючи парціальний тиск легуючого газу в проточній системі. При цьому необхідно брати до уваги значення коефіцієнта прилипання атомів легуючої домішки і враховувати ефекти взаємодифузії.

Опромінюючи поверхню потоком нейтронів можна перетворити в частину атомів кремнію у фосфор. Нейтронне трансмутаційне легування застосовується для отримання високого ступеня однорідності легування і великих дифузійних довжин в полікристалічному кремнії. Це дуже важливий результат, оскільки в полікристалічних матеріалах механізм дифузії по границях зерен домінує над дифузією в об'ємі зерна, що призводить до нерівномірного розподілу домішки.

Для отримання тонких легованих областей в сонячних елементах застосовують метод імплантації пучком іонів домішками з енергіями $60\div 300$ кеВ. Іонна імплантація – спосіб введення в твердотільну матрицю прискорених в електростатичному полі іонізованих атомів або молекул з енергією від кількох кілоелектронвольт до гігаелектронвольт. Цей метод широко використовується на практиці для легування напівпровідників з метою створення р-п-переходів, гетеропереходів, низькоомних контактів і т.д. Глибина легування визначається енергією іонного пучка. Наприклад, при енергії 60 кеВ середня глибина легування близько 50 нм. Іонну імплантацію завжди супроводжують значні пошкодження, тому необхідно проводити відпал зразків в процесі або після іонної імплантації. Незважаючи на відносно низькі значення напруги холостого ходу, обумовлені залишковими пошкодженнями, значення струму короткого замикання високі, і отримані сонячні елементи, у яких ККД становить 16,4% за умови освітлення AM0. Для таких елементів для відпалу дефектів, а також для забезпечення сплавлення і спікання контактів на лицьових

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпис	Дата		73

і тильних поверхнях, застосовували нагрів за допомогою імпульсного електронного пучка.

Перспективним способом усунення імплантаційних пошкоджень є також лазерний відпал. Для сонячних елементів на основі МДН структури представляє інтерес ефект обміну домішками зі зростаючим шаром оксиду.

Якщо, як це часто буває, коефіцієнт сегрегації домішки в оксиді менше, ніж в кремнію, то має місце накопичення домішкових атомів на межі поділу.

3.4 Нанесення шару плазмонних частинок

Відносно недавно метод іонної імплантації знайшов своє застосування для синтезу металевих наночастинок (МНЧ) в різних діелектричних і напівпровідникових матрицях.

Установка для іонної імплантації складається з джерела іонів, пристрою прискорення та магнітної сепарації, і вакуумної камери, в якій знаходиться зразок для бомбардування, що показано на рис.3.7. Іони, матеріалу що імплантується, розганяються в електростатичному прискорювачі сепаруються за складом та енергією магнітним полем і бомбардують зразок. Глибина проникнення іонів в зразок залежить від їх енергії і становить від декількох нанометрів до кількох мікрометрів.

Так як розподіл імплантованих іонів нерівномірний по товщині, то очевидно, слід говорити про певну «ефективну товщину» шару. Для іонів золота, імплантованих в скляну матрицю при зазначених дозах і енергіях імплантації, в якості ефективної товщини шару d можна вибрати половину ширини гаусового профілю розподілу легуючих домішок, що становить 30 нм.

Технологія іонної імплантації дозволяє впровадити задану кількість атомів практично будь-якого хімічного елемента на задану глибину в твердо тілу речовину. Причому, легування одної речовини в іншу відбувається в пропорціях, які неможливо досягти іншими методами. Можна створювати композиційні

системи з унікальними структурами і властивостями, які істотно відрізняються від властивостей основної матриці.

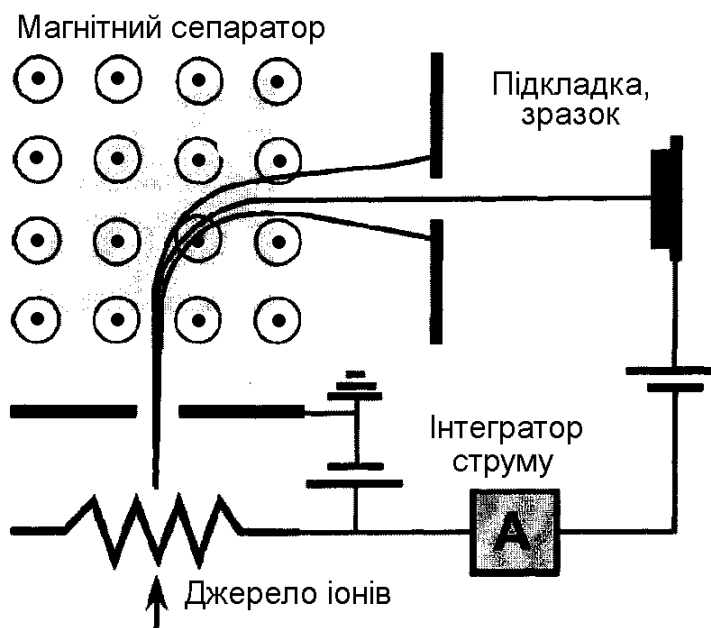


Рисунок 3.7 Принципова схема пристрою іонної імплантації

Стикаючись з електронами і ядрами мішені, прискорені іони легуючої речовини втрачають енергію і зупиняються на певній глибині. Якщо відомі тип і енергія іонів, властивості оброблюваного матеріалу, то глибина проникнення, або довжина пробігу, може бути обчислена. Для пучків з типовими енергіями від 10 до 500 кеВ величина пробігу досягає одного мікрометра.

Внаслідок впливу великої кількості факторів розподіл речовини впровадженої вглиб зразка починаючи від поверхні близький за формою до гаусової функції розподілу. Впровадження іонів в матрицю опромінюваного матеріалу призводить до появи різних радіаційних дефектів. Наприклад, вибиті з вузлів решітки атоми речовини призводять до утворення вакансій і дефектів структури у вигляді впроваджених міжвузлових атомів. Скупчення таких дефектів утворює дислокації і цілі дислокаційні скупчення.

Метод іонної імплантації є одним з ефективних технологічних способів введення одиночної домішки в приповерхневий шар матеріалу на глибину до декількох мікрометрів. Ступінь модифікації матеріалу обумовлюється його індивідуальними особливостями, а також сукупністю параметрів імплантації,

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
ЗМН	Арк	№ доквм.	Піппис	Дата		75

таких як тип впроваджуваного іона, його енергія, щільність струму в іонному пучку, температура мішені і ін. Одним з домінуючих параметрів іонної імплантації є іонна доза F_0 , яка визначає кількість введеної домішки. Залежно від величини F_0 , за ступенем модифікації опромінюваних діелектриків і напівпровідників, іонну імплантацію можна умовно поділити на дві області: низькодозову і високкодозову (див. рис.3.8). У разі низькодозової іонної імплантації, $F_0 < 5 \cdot 10^{14}$ іон/см², впроваджені іони після гальмування і втрати енергії виявляються диспергованими в об'ємі матриці і досить добре ізольованими один від одного.

Передача енергії від домішкових іонів до матриці відбувається за рахунок збудження електронних оболонок (іонізації) і зіткнень з ядрами атомів, що призводить до появи радіаційних дефектів, які, в свою чергу, можуть стимулювати зворотні і незворотні зміни структури матеріалу. У разі високоенергетичної імплантації реєструються різні типи структурних радіаційних порушень, такі як протяжні і точкові дефекти, аморфізація і локальна кристалізація, формування нової фази з атомів, що складають структуру матеріалу або впроваджених іонів і т.д. Крім того, іонна імплантація може супроводжуватися ефективним розпиленням поверхневих атомів опромінюваного матеріалу.

Головною відмінною рисою низькоенергетичної іонної імплантації від високоенергетичної є різна глибина проникнення імплантованих іонів в опромінювану матрицю. Дана обставина визначає функцію розподілу іонно-синтезованих МНЧ по глибині зразка. У разі імплантації при низьких енергіях, більші частки розташовуються безпосередньо поблизу поверхні, а дрібні заглиблюються у зразок. При високоенергетичній імплантації МНЧ розподілені в набагато більш товстому шарі зразка, і при цьому більші частки залягають глибше дрібних.

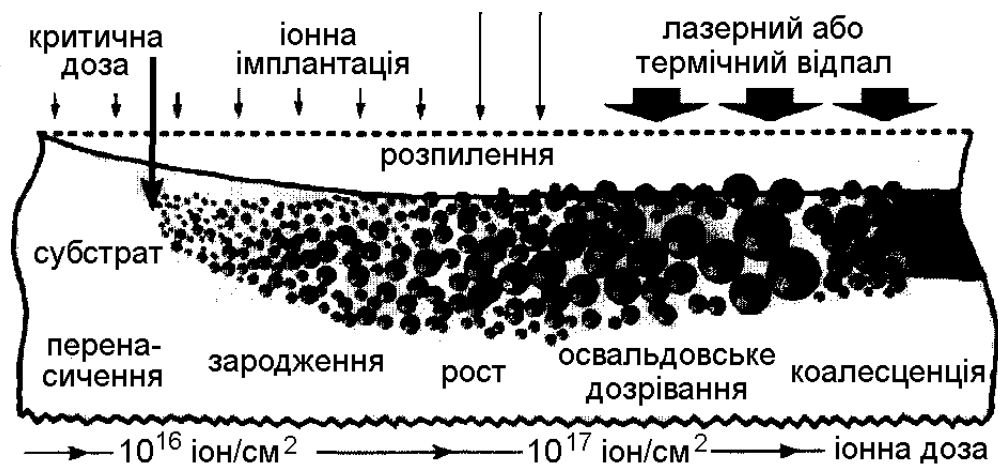


Рисунок 3.8 – Схема основних фізичних стадій формування наночастинок з імплантованої домішки в залежності від іонної дози опромінювання.

Розглядається випадок ефективного розпилення поверхні при її опроміненні

Стадію високодозової іонної імплантації можна розділити на характерні інтервали доз або часів опромінення (див. рис.3.8). Так, в інтервалі іонної дози $10^{15} < F_0 < 10^{16}$ іон/см², концентрація імплантованої домішки починає перевищувати розчинність атомів металу в діелектрику, що призводить до зародження і росту МНЧ, наприклад, сферичних наночастинок золота в матриці з органічного скла (див. рис.3.9). Граничне значення критичної дози, починаючи з якої зароджуються і формуються МНЧ, істотно залежить від типу опромінюваної матриці і імплантованої домішки. Наприклад, у випадку імплантації іонів золота в кристал LiNbO_3 при енергії 25 кеВ дана величина становить $F_0 \sim 5 \cdot 10^{15}$ іон/см², а при опроміненні епоксидної смоли тими ж іонами з енергією 30 кеВ – $F_0 \sim 10^{16}$ іон/см².

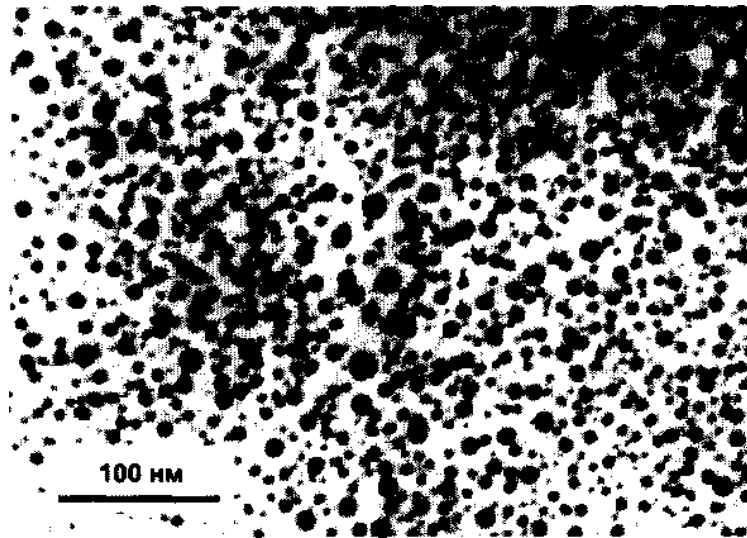


Рисунок 3.9 – Мікрофотографія наночастинок золота в матриці органічного скла, синтезованих при імплантації дозою $5 \cdot 10^{15}$ іон/см² з енергією 30 кеВ [18]

Наступна стадія високодозової іонної імплантації, яка визначається приблизно величиною $F_0 \sim 10^{17}$ іон/см², може привести до коалесценції, тобто злипанню раніше зароджених МНЧ і просторових агрегатів МНЧ, або до появи тонкої квазісуцільної плівки. На рис.3.9 представлений збільшений вигляд зразка з ізолюваних одна від одної наночастинок золота в структурі натрієво-кальцієвого силікатного скла.

3.5 Висновки до розділу

Виробництво кремнієвих СЕ має досить розвинуту технологічну базу за рахунок стрімкого розвитку і поширення приладів з мікропроцесорами. З кожним роком, шляхом удосконалення певної частини процесу, вдається підняти загальний ККД фотоелемента.

Застосування МНЧ в структурі СЕ не повинно повести за собою складних технологічних змін у виробництві. Матеріалами для переважної більшості плазмонних кремнієвих і органічних фотоелементів слугують Au, Ag, Cu і Al. Частина із них не є дешевими але їх використання в плазмонних СЕ забезпечують кращі показники ефективності. Тому основні зусилля дослідників

в цьому напрямку направлені на пошук дешевого і ефективного способу нанесення наночастинок. До представників недорогих належить випаровування тонкої плівки в вакуумі. Більш дорогі методи, такі як іонна імплантація, забезпечують кращу якість впровадження МНЧ у структури СЕ і можуть застосовуватись на інших етапах виробництва СЕ, наприклад легування кристалу домішками.

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
						79
Змн	Арк	№ доквм	Пілпис	Дата		

4 ВИБІР ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОПЛАЗМОННИХ СТРУКТУР

4.1 Магнетронно-розпилювальні системи для осадження металевих наноструктур

Магнетронні розпилювальні системи одержали свою назву від НВЧ приладів М-типу (магнетронних пристроїв). Магнетронні системи відносяться до систем розпилення діодного типу, у яких розпилення матеріалу відбувається за рахунок бомбардування поверхні мішені іонами робочого газу (звичайно аргону), що утворюється в плазмі аномального тліючого розряду. Висока швидкість розпилення, характерна для цих систем, досягається збільшенням щільності іонного струму за рахунок локалізації плазми в поверхні мішені, що розпорошується, за допомогою сильного поперечного магнітного поля [19].

Принципова схема магнетронної розпилювальної системи показана на рис.4.1. Основними елементами пристрою є катод-мішень, анод і магнітна система. Силкові лінії магнітного поля замикаються між полюсами магнітної системи.

Поверхня мішені, розташована між місцями входу і виходу силових ліній магнітного поля, інтенсивно розпорошується і має вид замкнутої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи.

При подачі постійної напруги між мішенню (негативний потенціал) і анодом (позитивний чи нульовий потенціал) виникає неоднорідне електричне поле і збуджується аномальний тліючий розряд. Наявність замкнутого магнітного поля в поверхні мішені, що розпорошується, дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо в мішені. Емітовані з катода під дією іонного бомбардування електрони захоплюються магнітним полем, їм повідомляється складний циклоїдальний рух по замкнутих траєкторіях у поверхні мішені. Електрони виявляються як би в пастці, створюваної з однієї сторони магнітним

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Апк
Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата		80

полем, що повертає електрони на катод, а з іншого боку – поверхнею мішені, що відштовхує електрони.

Електрони циклюють у цій пастці доти, поки не відбудеться кілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, у результаті яких електрон втратить отриману від електричного поля енергію. Таким чином, велика частина енергії електрона, перш ніж він потрапить на анод, використовується на іонізацію і порушення, що значно збільшує ефективність процесу іонізації і приводить до зростання концентрації позитивних іонів у поверхні мішені.

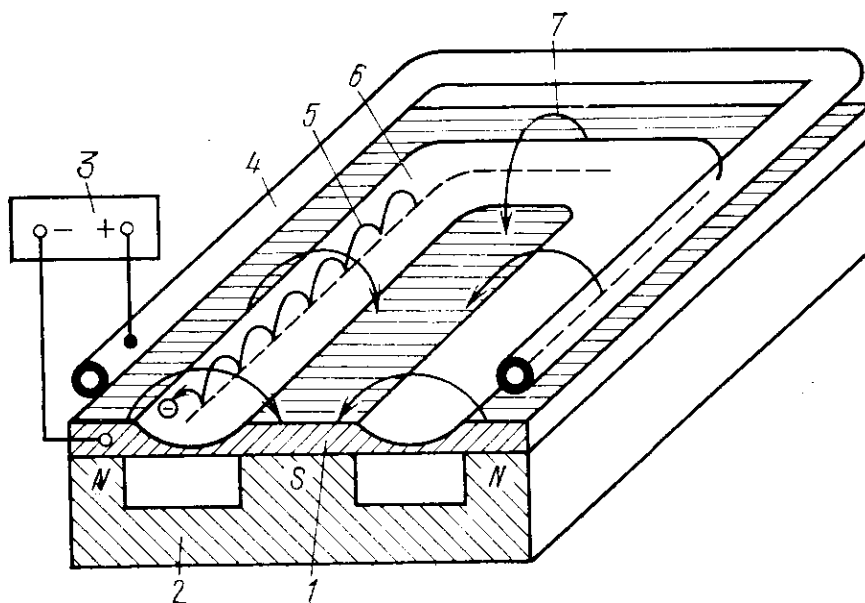


Рисунок 4.1 – Схема магнетронної розпилювальної системи з плоскою мішенню: 1 – катод-мішень; 2 – магнітна система; 3 – джерело живлення; 4 – анод; 5 – траєкторія руху електрона; 6 – зона розпилення; 7 – силова лінія магнітного поля

Це у свою чергу обумовлює збільшення інтенсивності іонного бомбардування мішені і значний ріст швидкості розпилення. Середні швидкості осадження різних матеріалів за допомогою магнетронної розпилювальної системи, що має плоску дискову мішень діаметром 150 мм, при потужності джерела 4 кВт і розташуванні підкладки на відстані 60 мм від джерела приведені нижче:

Матеріал	Si	Ti	Ta	W	Nb	Mo	Al	Cr	Pt	Cu	Au	Ag
----------	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----

Швидкість осадження, нм/с	7	8	8	8	8,5	12	13	17	21	30	37	44
---------------------------	---	---	---	---	-----	----	----	----	----	----	----	----

Слід зазначити, що плазма розряду існує тільки в області магнітної пастки в безпосередній близькості від мішені і її форма визначається геометрією і величиною магнітного поля.

4.2 Імпульсний режим магнетронного розпилення

На рис.4.2 приведені діаграми, що ілюструють роботу симетричної МРС, а на рис.4.3 – несиметричної МРС при живленні уніполярними імпульсами напруги тривалістю близько 30 мкс. Для генерації імпульсів застосовувався модулятор на могутніх електровакуумних пентодах типу ГУ-81М [20], що забезпечує живлення МРС у режимі генератора струму. Суцільними лініями для ім і ім зондового струму із представлений випадок відсутності підготовчого розряду (ПР) у МРС, а штриховими - при його підтримці зі струмом близько 30 мА.

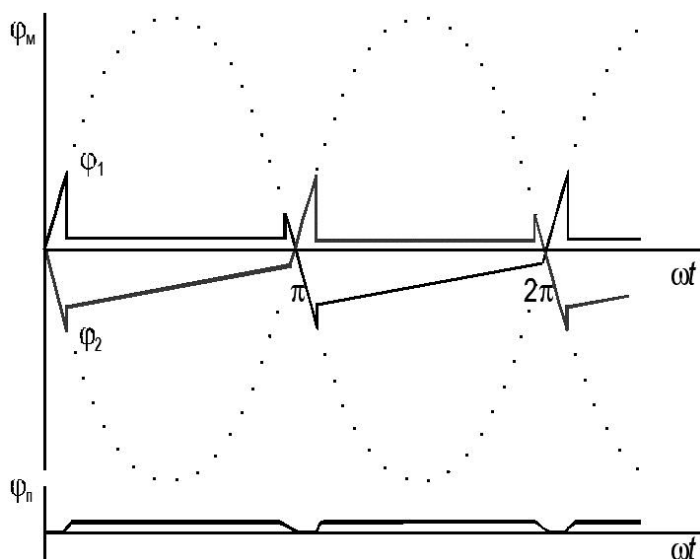


Рисунок 4.2 – Діаграми потенціалів магнетронів і плазми в симетричній МРС

Змн	Анк	№ локум.	Пілпис	Дата

МРП. 171. 071.003 ПЗ

Анк

82

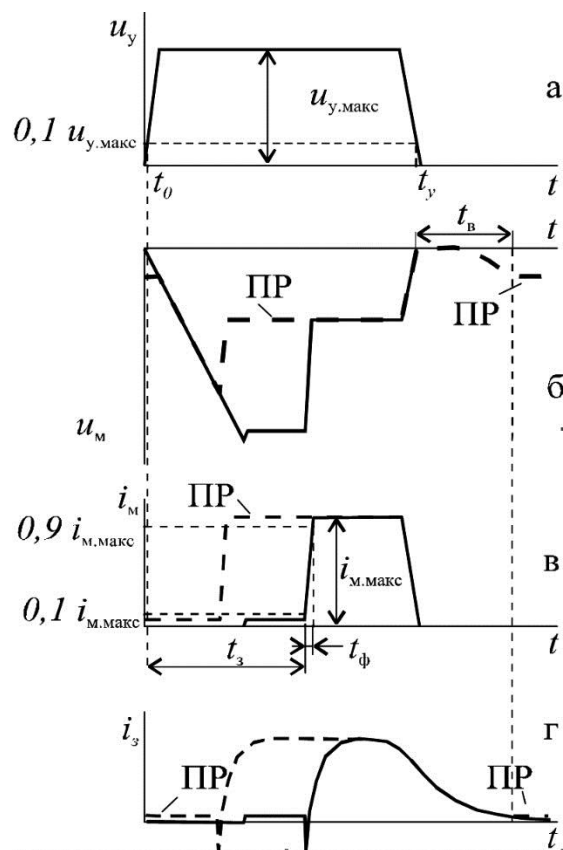


Рисунок 4.3 – Діаграми напруги і струмів при імпульсному живленні МРС

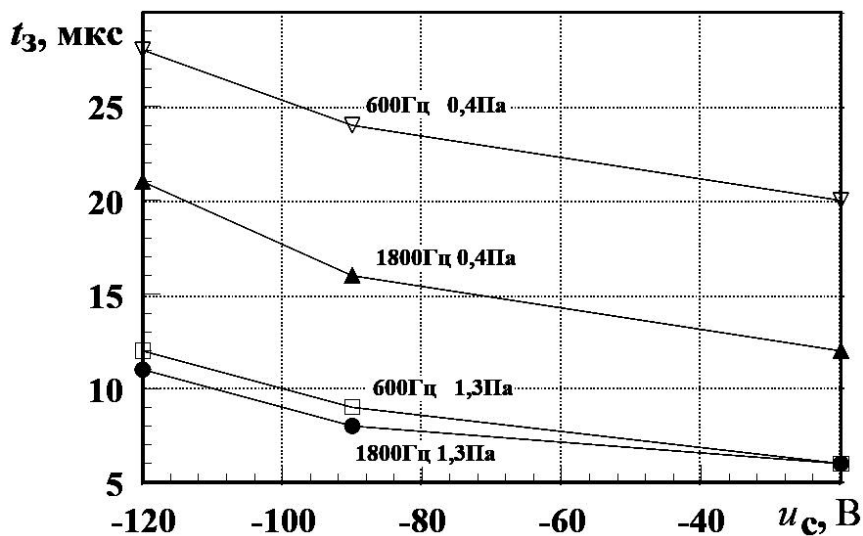


Рисунок 4.4 – Залежність часу запізнювання від миттєвого значення напруги на сітках ламп, що модулюють [21].

Як видно, при відсутності ПР потужнострумівий магнетронний розряд виникає на вершині імпульсу напруги з затримкою t_3 (порядку 10 мкс) після стадії високовольтного, але слабкострумівий розряду (рис.4.3 б, в). При

включенні ПР потужнострумний магнетронний розряд виникає вже на фронті імпульсу напруги без стадії високовольтного розряду з відповідним збільшенням тривалості імпульсу струму (рис.4.3 б, в). Запізнювання виникнення розряду в імпульсній МРС досліджувалося в [21], а окремі стадії його розвитку - у [22].

Діаграми струму зонда i_z , поміщеного в плазму магнетронного розряду і негативний потенціал, що має, показують динаміку наростання концентрації заряджених часток і наявність явна вираженого періоду деіонізації післярозрядної плазми (рис.4.3г). Параметр t_b на рис.4.3б характеризує процес відновлення ПР після закінчення потужнострумного розряду (спостерігається шунтування ланцюга живлення ПР іонним струмом з післярозрядної плазмою). Цей процес досить докладно проаналізований у [23].

На рис.4.4 приведені залежності часу запізнювання t_z від миттєвого значення напруги на сітках відкритих ламп, що модулюють, при різних частотах повторення імпульсів F і тисках аргону в технологічній камері. Як видно, збільшення цих параметрів приводить до зниження часу запізнювання виникнення потужнострумного магнетронного розряду, але радикально t_z знижується при створенні попередньої іонізації за допомогою підготовчого розряду. До такого ж ефекту приводить підвищення F до десяти кілогерців і вище, при якій наступні імпульси живильного напруги попадають на період незавершеної деіонізації плазми після попереднього імпульсу струму.

Важливо відзначити, що на фронті струму потужнострумного магнетронного розряду спостерігається пичок електронного струму на негативно зміщений зонд, а також підкладку, розміщену над мішенню магнетрона (рис.4.3г). Енергія електронів у пичке досягає 100 еВ. Генерація цього пучка обумовлена прискоренням катодних електронів в електричному полі міжелектродного простору, коли ще не встигла сформуватися квазістаціонарна прикатодна область магнетронного розряду.

Таким чином, при живленні МРС напругою у вигляді прямокутних імпульсів запізнювання виникнення розряду зв'язано зі створенням визначеної концентрації заряджених часток у проміжку, або за рахунок високовольтної

стадії розряду, або за рахунок ПР (рис.4.3). У випадку живлення МРС синусоїдальною напругою запізнювання визначається часом підйому ЕРС джерела живлення $e(t)$ від нуля до рівня напруги виникнення розряду (рис.4.1).

При живленні двухмагнетронної МРС симетричною біполярною імпульсною напругою поведження напруги і струму магнетронів у кожен напівперіод, аналогічне вищеописаному (рис.4.3) і симетричній МРС з синусоїдальною напругою, що спостерігається при живленні (рис.4.2).

4.3 Проблеми дугоутворення і зникаючого анода при реакційному розпиленні

Велика потреба у високоякісних тонких плівках з діелектричних матеріалів (Al_2O_3 , Al, Si, Si_3N_4 , Ti_2 і ін.) стимулює пошук методів осадження таких плівок з великою швидкістю. Метод іонного розпилення діелектричної мішені у ВЧ розряді дозволяє одержувати бажані плівки, але при цьому методі швидкість осадження в багато разів менше тієї, котра виходить при розпиленні металевій мішені в розряді постійного струму з наступним синтезом діелектрика на підкладці в середовищі реакційного газу [24,25]. У підсумку, з урахуванням усіх проблем, зв'язаних з використанням ВЧ техніки, розпилення діелектриків у ВЧ розряді годить тільки для лабораторної технології. Однак високошвидкісне магнетронне розпилення металевих мішеней на постійному струмі в реакційному середовищі привносить двох проблем - утворення дуг на мішені і "зникнення" анода через його запилення діелектричною речовиною.

Причина виникнення дуг наступна. Як відомо, магнетронний розряд локалізований над поверхнею мішені в області схрещених електричних і магнітних полів, де силові лінії магнітного поля рівнобіжні поверхні мішені. Відповідно, у цій області мішень інтенсивно розпорошується й утвориться зона ерозії (вона позначена цифрою 6 на рис.4.1). У цій зоні матеріал мішені не встигає прореагувати з газом через безупинне іонне розпилення і поверхня мішені не містить продуктів реакції. За границями зони розпилення 7 і 8 (рис.4.1)

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
ЗМН	Арк	№ доквм.	Піліпис	Лата		85

щільність іонного струму швидко спадає до дуже малої величини, при якій практично не розпорошується мішень і утвориться шар діелектрика в результаті взаємодії розсіяного розпорошеного матеріалу з реакційним газом. Такий процес часто називають “отруєнням” мішені. Аналогічний шар утвориться на всіх поверхнях, куди попадає розпорошений матеріал, тобто на підкладках (це корисний ефект), аноді й інших елементах технологічної камери (це шкідливий ефект). Товщина діелектричного шару на мішені поступово наростає в міру видалення від границь 7 і 8.

Під час існування магнетронного розряду деяка частина іонів попадає на діелектричний шар і заряджає його подібно конденсатору. Найбільша напруженість поля в діелектрику буде встановлюватися поблизу границь 7 і 8, де шар діелектрика найбільш тонкий, а щільність струму розсіяних іонів - найбільша. У наближенні постійної щільності іонного струму, що заряджає діелектричний шар, можна визначити напруженість у шарі по наступній формулі для плоского конденсатора:

$$E(t) = U(t)/d = j_i D_t / \epsilon e_0, \quad (3.1)$$

де d - товщина шару діелектрика, j_i - щільність іонного струму поблизу границі області розпилення мішені, D_t - час зарядки шару, e_0 - електрична постійна і ϵ - відносна діелектрична проникність. Для шарів Si_2 і Al_2O_3 і $j_i = 1 \div 2 \text{ мА/см}^2$ швидкість наростання напруженості електричного поля складає $(3 \div 6) \cdot 10^9 \text{ В/(см} \cdot \text{с)}$, а час $D_{\text{кр}}$, необхідне для набору критичного (пробійного) значення напруженості поля $(3 \div 10) \cdot 10^5 \text{ В/см}$ у типових умовах магнетронного розпилення, складе $0,1 \div 1,0 \text{ мс}$ [26,27]. У [28] отримане вираження для розрахунку часу встановлення критичної напруженості поля з урахуванням зменшення різниці потенціалів між плазмою і шаром у міру його зарядки.

Іскровий пробій діелектрика при досягненні критичної напруженості поля приводить до утворення катодної плями дугового розряду. Якщо джерело живлення досить могутній, то установиться квазістаціонарна вакуумна дуга, а продукти ерозії електричного вибуху діелектрика, а потім і матеріалу мішені з

катодної плями, у виді пари, крапель і твердих шматочків будуть попадати на підкладку. Система автоматичного захисту джерела живлення виключить його і перерве тим самим дугу, але плівка, що осаджується, буде мати дефекти. Ушкодження плівки буде сильніше у випадку могутніх МРС, у яких у ланцюгах живлення накопичується велика енергія, що розсіюється в дуговому розряді при пробі діелектричного шару на мішені.

Іскріння і дугоутворення на мішені при реакційному розпиленні має і той результат, що серйозно порушується рівновага в процесах взаємодії реакційного газу з розпорошеним матеріалом у камері і на підкладці через гістерезисну природу цих процесів. Відновлення нової рівноваги вимагає визначеного часу, що також несприятливо позначається на якості плівки, що осаджується.

Були запропоновані різні методи боротьби з цими явищами: введення екранів між мішенню і підкладкою і напуск реакційного газу тільки в зону підкладки; уведення швидкодіючих систем зворотного зв'язку; виконання мішені у виді обертового циліндра, у якого рівномірно розпорошується усі поверхня (але не торці, на яких також можливе утворення дуг) [24,29].

Можна також застосувати традиційний бездуговий метод розпилення, заснований на використанні ВЧ розряду на частоті 13,56 МГц, але з заміною діелектричної мішені в МРС на металеву. У цьому випадку в позитивний напівперіод буде відбуватися розрядка діелектричного шару електронним струмом із плазми, можна уникнути високої напруженості електричного поля на шарі й іскровому пробі. Однак ВЧ живлення має свої недоліки. По-перше, ВЧ системи складні в експлуатації і мають високу вартість; по-друге, вони небезпечні, особливо, у випадку великої потужності через можливість опромінення персоналу; і, по-третє, швидкість розпилення металів у ВЧ розряді (на частоті 13,56 МГц) за даними різних авторів [25,30,31] приблизно в два рази нижче, ніж у розряді постійного струму тієї ж потужності. Останнє порозумівається різним характером розподілу потужності між шаром позитивного просторового заряду біля мішені і плазмою в розрядах постійного струму і ВЧ типу.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Піліпис	Дата		87

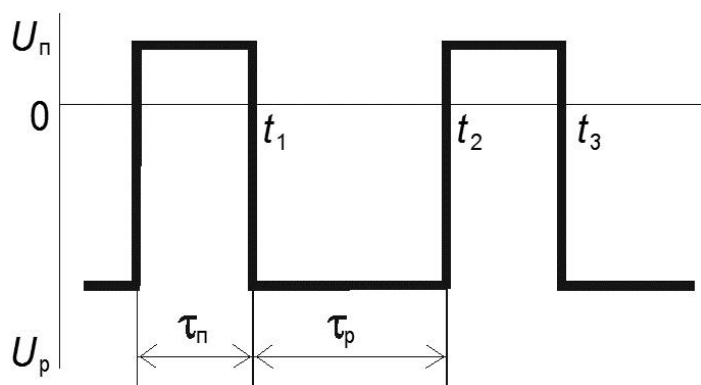
4.4 Запобігання дуг приживлені МРС імпульсною напругою

Усе вищесказане про виникнення і придушення дуг при реакційному розпиленні металевих мішеней справедливо і при імпульсному живленні МРС. Так, максимальна тривалість імпульсів розрядного струму також не повинна перевищувати $D_{кр}$, щоб уникнути надмірної зарядки діелектричного шару на мішені. Однак маються і деякі відмінності у виборі параметрів імпульсів.

Повну розрядку шаруючи можна забезпечити при імпульсах різної форми: уніполярних, асиметричних і симетричних біполярних.

При уніполярних імпульсах живлення одиночних магнетронів шар розряджають електрони з деіонізуючої плазми (рис.4.3г), для яких поверхня зарядженого діелектрика є віртуальним анодом у паузі між імпульсами. Пауза не повинна бути занадто короткої, щоб електрони встигли компенсувати накопичений іонний заряд, і тут треба взяти до уваги, що щільність електронного струму безупинно спадає через деіонізації плазми. У [26] рекомендується в цьому режимі тривалість паузи вибирати на весь період деіонізації, тобто більш 100 мкс.

У [32] рекомендується для розрядки діелектричного шару на мішенях одиночних магнетронів використовувати біполярна напруга, не обов'язкова симетричне, аби тривалість позитивної частини періоду була достатньою для розряду діелектричного шару.



Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата

Рисунок 4.5 – Діаграма асиметричних біполярних імпульсів напруги

Розглянемо випадок так називаного “асиметричного” [33,34,35,36] біполярного імпульсного живлення одиночних магнетронів, представлений на рис.4.5. Тут у період $\tau_p = t_2 - t_1$ підтримується розряд, що розпорошує, з напругою U_p і відбувається заряд діелектричного шару на мішені іонним струмом, а в період $\tau_p = t_3 - t_2$ здійснюється перезаряд діелектричного шару електронним струмом з деіонізуючийся плазми.

Наявність позитивної напруги на мішені під час паузи магнетронного розряду створює трохи позитивних ефектів у порівнянні з розрядкою шаруючи при уніполярних імпульсах. По-перше, можна не тільки цілком розрядити шар, але і перезарядити його електронним струмом до деякого негативного потенціалу, навіть чисельно рівного модулю позитивної напруги на мішені $U_{\text{п}}$. Це у свою чергу приведе до того, що під час магнетронного розряду іонний струм повинний спочатку компенсувати електронний заряд, і результуючий іонний заряд буде менше. По-друге, під час магнетронного розряду негативна напруга на діелектричному шарі буде складатися з напругою розряду, що приведе до збільшення енергії іонів, що бомбардують шар, і до більш ефективного його розпилення й очищення “отруєної” мішені.

Але сильно збільшувати позитивна напруга перезаряду $U_{\text{п}}$ недоцільно через можливість розпилення анода й елементів технологічної камери і забруднення плівок, що осаджуються. Експерименти показали, що напруга перезаряду $U_{\text{п}}$ повинне бути дорівнює 12-15 % від U_p , тобто близько 40-100 В [34,35,36].

При асиметричному біполярному живленні МРС частоту повторення імпульсів вибирають більше так називаної критичної частоти $F_{\text{кр}}$, нижче якої постійно виникають дуги на мішені магнетрона.

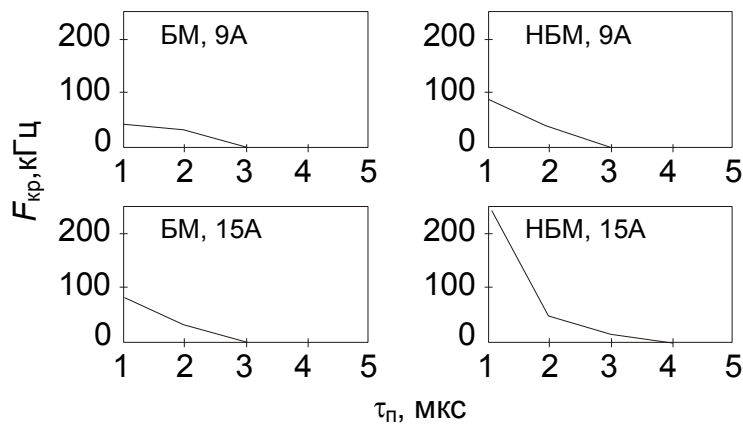


Рис.4.6. Залежності $F_{кр}$ від тривалості періоду перезаряду для одинарних магнетронів при різних амплітудах струму [35]

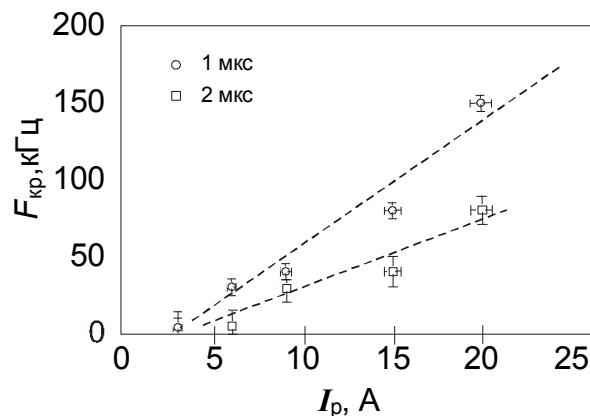


Рис.4.7. Залежність $F_{кр}$ від амплітуди розрядного струму при різних тривалостях періоду перезаряду [35]

На рис.4.6 і рис.4.7 приведені експериментальні залежності $F_{кр}$ від різних параметрів [35]: на рис.1.18 - від тривалості періоду перезаряду τ_p для двох значень амплітуд струму магнетронного розряду (9 і 15 А) і двох конструкцій МРС для одержання плівок Al_2O_3 (зі збалансованим магнітним полем (БМ) і незбалансованим полем (НБМ)); на рис.4.7 - від амплітуди розрядного струму I_p у МРС зі збалансованим полем при двох длительностях t_p . Як видно, критична частота зростає зі зменшенням часу перезаряду τ_p , а також збільшенням амплітуди імпульсу розрядного струму, тобто коли потрібно зменшити іонний заряд, що накопичується на шарі під час магнетронного розряду.

На рис.4.8 приведені обмірювані залежності мінімально-припустимих тривалостей перезаряду від тривалості імпульсу струму магнетронного розряду в МРС зі збалансованим полем при різних амплітудах струму [35], і видно, що зі збільшенням накопиченого іонного заряду потрібно збільшувати час перезаряду. Однак тривалість необхідної τ_n завжди менше τ_p , що порозумівається тим, що тепловий струм електронів із плазми, навіть деіонізующоїся, більше іонного плазмовий струму. З даних, представлених на рис.4.7 і рис.4.8, видно, що τ_n повинно складати від однієї до декількох десятків мікросекунд для забезпечення бездугової роботи МРС.

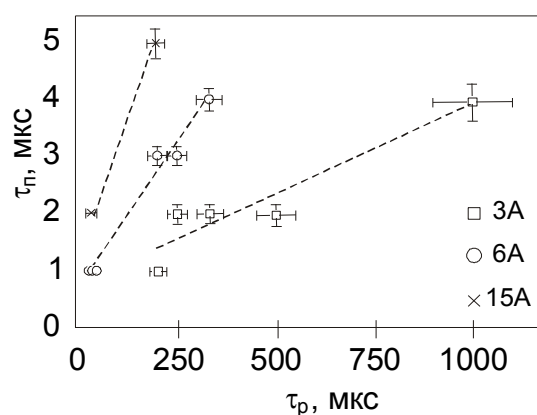


Рис. 4.8. Залежність мінімально припустимих τ_n від тривалості імпульсу розрядного струму при різних амплітудах струму [35]

Великі значення $F_{кр}$ у випадку МРС із незбалансованим полем зв'язані з тим, що, очевидно, величина струму електронів з плазми, яка деіонізується, в цьому випадку менше ніж у МРС зі збалансованим полем.

Оскільки миттєві значення струму електронів, що перезаряджають шар, істотно більше іонного, бажано генерувати позитивні імпульси за допомогою джерела з малим внутрішнім опором, тобто з характеристиками, близькими до ідеального генератора напруги. Для створення негативних імпульсів, що харчують магнетронний розряд, як звичайно, краще застосовувати джерело з характеристиками ідеального генератора струму. Способи генерування асиметричної біполярної напруги розглянуті нижче.

Усе вищесказане можна віднести і до бездугової роботи симетричних МРС із металевою мішенню, що харчуються симетричними біполярними імпульсами. Для них також існують критичні частоти повторення імпульсів, нижче яких виникнення дуг дуже ймовірно.

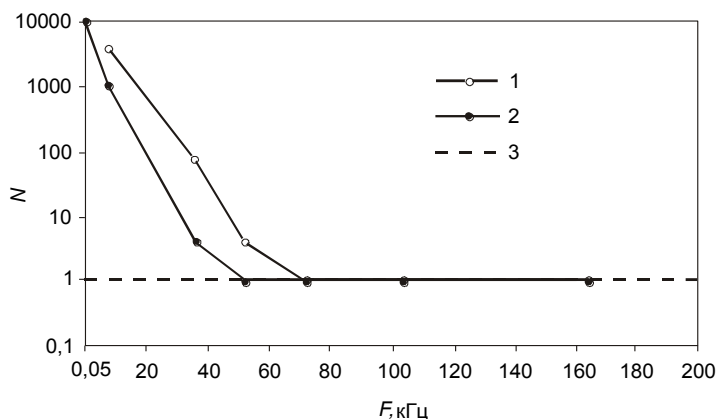


Рис. 4.9. Залежність кількості дефектів у плівках оксиду алюмінію від частоти повторення біполярних імпульсів [26].

На рис.4.9 приведені залежності кількості дефектів, віднесених до 1 см^2 поверхні і 1 нм товщини плівок з оксиду алюмінію, від частоти повторення біполярних симетричних імпульсів [26], де крива 1 відноситься до субстехіометричного окислу алюмінію, крива 2 - до стехіометричного Al_2O_3 , крива 3 характеризує межу виявлення дефектів. До дефектів відносили різні топографічні недосконалості плівки з розмірами $1\text{-}10 \text{ мкм}$. Видно, що кількість дефектів у плівці сильно залежить від F при частотах нижче визначеного рівня. Для одержання практично бездефектного непоглинаючого шару стехіометрического Al_2O_3 методом реакційного розпилення алюмінію потрібні частоти повторення більш 50 кГц , а для неповного окислу - більш 70 кГц .

Очевидно, що критичні частоти повторення імпульсів при симетричному біполярному живленні визначають умови, при яких діелектричний шар на поверхні металевої мішені не встигає зарядитися іонами за час магнетронного розряду на даному катоді-мішені до позитивної пробійної напруги. Оскільки час перезаряду шаруючи, коли ця ж мішень є анодом, дорівнює тривалості заряду, а напруга перезаряду шаруючи електронами дорівнює анодному падінню напруги

магнетронного розряду, що менше пробійної напруги шаруючи і катодного спадання напруги, те критична частота повторення імпульсів може бути приблизно визначена як $(2d_{\text{кр}})^{-1}$. Заряд діелектричного шару електронами в позитивний напівперіод також може привести до його пробою, але звичайно цей процес менш ймовірний і менш небезпечний з погляду ініціювання дуги на катоді.

4.5 Оптимізація імпульсного режиму на базі аналізу електричної еквівалентної схеми магнетронної системи

Методи імпульсних іонних технологій викликають великий інтерес, оскільки вони можуть забезпечити більш низьку температуру обробки, підвищити її рівномірність, розширити діапазон операційних параметрів і номенклатуру оброблюваних матеріалів. До таких технологій належать імпульсне магнетронне розпилення, плазмове очищення поверхні в середовищі інертних і реакційних (H_2 , O_2) газів, азотування і оксидування. В імпульсних системах часто підтримують слабкострумовий підготовчий або передіонізаційний розряд (ПР) для стабілізації порушення імпульсного потужнострумовевого розряду або для здійснення електронного/іонного впливу на об'єкт в паузі між імпульсами. При організації режимів роботи цих систем необхідно враховувати перехідні процеси, пов'язані з виникненням робочого і підготовчого розрядів і деіонізацією міжелектродного проміжку. Мета даної роботи – дослідження цих процесів і вироблення рекомендацій щодо їх організації.

Для періоду після закінчення робочого імпульсу (післярозрядного) ланцюг живлення можна представити схемою, яка показана на рис.4.10, де R_{Γ} – вихідний опір генератора імпульсів, R_{T} – опір для обмеження робочого імпульсного струму, $R_{\text{П}}$ – опір для обмеження струму ПР ($R_{\text{П}} \gg R_{\text{T}} + R_{\Gamma}$), C – розділова ємність, $E_{\text{П}}$ – джерело живлення ПР, $E_{\text{к.з}}$ і $i_{\text{и}}$ – електричні

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Підпис	Дата		93

еквіваленти міжелектродного проміжку. Вибір електричних еквівалентів заснований на тому, що зовнішній струм i_B , що пропускається через плазму яка розпадається, не може бути більше іонного струму $i_{\text{и}}$ на негативний анод (катод). Іонний струм є обмежуючим фактором через низьку рухливості іонів, а через низькі післярозрядні напруги мала роль вторинної емісії катода і іонізації газу.

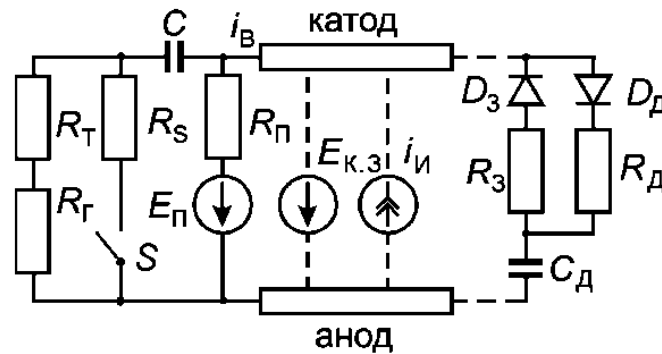


Рисунок 4.10 – Еквівалентна схема для післярозрядного періоду

Залежно від умов в ланцюзі струм i_B або менше $i_{\text{и}}$, або дорівнює йому. У першому випадку надлишковий іонний струм автоматично компенсується електричним струмом плазми в результаті дії приелектродних падінь напруги. Так як їх величина $\ll E_{\text{п}}$, еквівалентом проміжку катод-анод в період надлишкової провідності служить генератор нульової ЕРС – $E_{\text{к.з}} = 0$ або коротке замикання. При $i_B = i_{\text{и}}$ проміжок моделюється генератором струму $i_{\text{и}}$, напрямом якого збігається з напрямком зовнішнього струму. Зміну іонного струму можна апроксимувати експонентою $i_{\text{и}}(t) = i_0 \exp(-t/\tau_d)$, де τ_d – постійна деіонізації ($\sim 10 \div 100$ мкс).

На рис.4.11 наведені діаграми напруги на катоді в післярозрядний період.

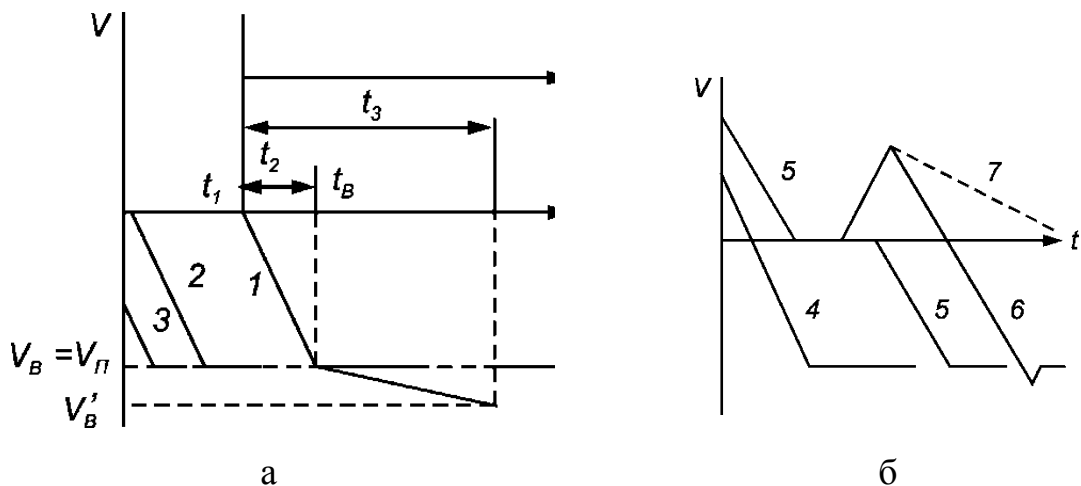


Рисунок 4.11 – Діаграми напруги на катоді в післярозрядний період

До моменту t_1 спостерігається період надлишкової провідності, а струм через проміжок дорівнює

$$i_B[0, t_1] = i_1(t) = \frac{E_{\Pi}}{R_{\Pi}} + \frac{V_{C.0}}{R_T + R_r} e^{(-t_1 / \tau_1)},$$

де $\tau_1 = C(R_T + R_r)$, $V_{C.0}$ – початкова напруга на C . Величина t_1 визначається рішенням рівняння $i_1(t_1) = i_n(t_1)$. При $\tau_1 \ll \tau_d$ величина $t_1 = \tau_d \ln(i_0 R_{\Pi} / E_{\Pi})$. При $\tau_1 \gg \tau_d$: $t_1 = \tau_d \ln[i_0 (R_T + R_r) / V_{C.0}]$. Таким чином, в період до t_1 відсутня ПР, проте через значну залишкову концентрацію заряджених частинок в післярозрядній плазмі можливе іонне бомбардування підкладок, якщо на них подати потенціал.

Виникнення ПР відбувається після підйому напруги на катоді, обумовленого двома факторами: зниженням падіння напруги на R_{Π} через спад i_n і дозаряду C від E_{Π} . Залежно від співвідношення $i_1(0)$ і i_0 , величини і знака $V_{C.0}$ діаграма напруги на катоді може мати різний вигляд: при $i_1(0) < i_0$ на кривій $V(t)$ є період надлишкової іонної провідності і нульової напруги (крива 1, рис.4.11а); при $i_1(0) \geq i_0$ такий період може бути відсутнім (крива 2 або 3). При $i_1(0) > i_0$ зростання напруги на катоді може початися з деякої негативної напруги (крива 3), якщо C не перезарядити під час імпульсу робочого струму, або позитивної напруги (криві 4, 5, рис.4.11б), якщо C поміняла знак заряду під час імпульсу. На кривих 2 і 3 можливі провали при $\tau_1 < \tau_d$ через розряд C , після яких хід

кривих аналогічний до кривої 1. Крива 5 також спостерігається при швидкому розряді C , а крива 6 – коли C не встигає втратити свій позитивний заряд під час періоду надлишкової провідності. Позитивні викиди мають місце при великій амплітуді робочого імпульсу і його тривалості $> R_T C$. Вони можуть бути небажаними, однак, при імпульсному реакційному магнетронном розпиленні доцільно спеціально короткочасно генерувати позитивну напругу на катоді для розрядки електричним струмом діелектричних плівок на ньому і запобігання зривів в дугу. Для цього в схему на рис.1 введена ланцюг $S - R_s$; при включенні ключа S заряджений від генератора імпульсів конденсатор C створює позитивний імпульс на катоді (крива 7, рис.4.11б); при цьому вибирають $R_s < R_T$, а E_{Π} відключають.

Починаючи з моменту t_1 напруга на катоді V визначається виразом, в якому нульове значення t' відповідає $t = t_1$:

$$V(t') = E_{\Pi} \left[1 - \frac{\tau_3}{\tau_2} e^{-t'/\tau_2} + V_{C.1} \frac{\tau_3}{\tau_2} e^{-t'/\tau_2} + i_{u.1} R_{\Pi} \frac{\tau_d}{\tau_d} \frac{\tau_3}{\tau_2} e^{-t'/\tau_2} \right] + i_{u.1} R_{\Pi} \frac{\tau_d}{\tau_d} \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\tau_3}{\tau_2} e^{-t'/\tau_d},$$

де $\tau_2 = C(R_T + R_T + R_{\Pi})$, $\tau_3 = CR_{\Pi}$, $V_{C.1} = V_{C.0} \exp(-t_1/\tau_1)$, $i_{u.1} = i_0 \exp(-t_1/\tau_d)$. При $\tau_1 \ll \tau_d$, $\tau_2 \ll \tau_d$: $t_2 = \tau_d \ln[E_{\Pi}/(E_{\Pi} - V_B)]$, $t_B = \tau_d \ln[i_0 R_{\Pi}/(E_{\Pi} - V_B)]$, а виникнення ПР відбувається при значній залишковій концентрації заряджених частинок, і V_B дорівнює напрузі V_{Π} підтримки цього розряду. При $\tau_1 \gg \tau_d$ і $\tau_2 \gg \tau_d$ можливі різні співвідношення між V_B і $V_{C.1}$, і вирази для t_2 і t_B легко отримати з вище наведеного рівняння. Зокрема, якщо $V'_B > V_{C.1}$, то час t_3 , необхідний для виникнення ПР, дорівнює $t_3 = \tau_2 \ln[(E_{\Pi} - V_{C.1})/(E_{\Pi} - V'_B)]$. Найбільше час t_B буде при $\tau_1 \ll \tau_d$, $\tau_2 \gg \tau_d$: $t_B \approx t_2 = \tau_2 \ln[E_{\Pi}/(E_{\Pi} - V'_B)]$.

На рис.4.12 приведена залежність t_1/τ_d від τ_1/τ_d для $E_{\Pi} = 650$ В, $R_T + R_T = 440$ Ом, $R_{\Pi} = 16$ кОм, $V_{C.0} = 300$ В, $i_0 = 3$ А. Спочатку збільшення τ_1/τ_d

істотно знижує t_1/τ_d , але при $\tau_1/\tau_d > 20$ значення t_1/τ_d практично не залежать від τ_1/τ_d .

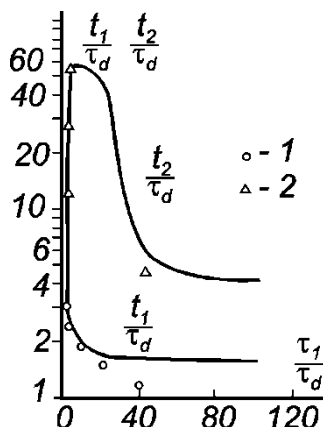


Рисунок 4.12. Розрахункові і експериментальні залежності t_1/τ_d і t_2/τ_d від τ_1/τ_d

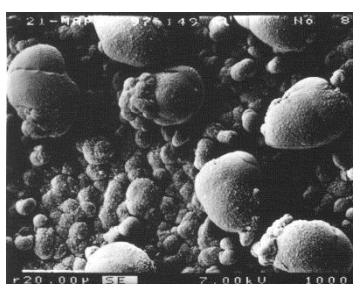
На рис.4.12 також показана залежність t_2/τ_d від τ_1/τ_d при напрузі повторного виникнення РПТ $V_B = 290$ В. На рис.4.12 також нанесені експериментальні значення t_1/τ_d і t_2/τ_d , виміряні для процесу в середовищі водню. Розбіжність з розрахунком пояснюється тим, що в початковий період іонний струм $i_{и}$ спадає швидше, ніж по експоненті.

При реальних параметрах ланцюга час відновлення ПР буде найменшим при $\tau_1 \gg \tau_d$, трохи більшим при $\tau_1 \ll \tau_d$, а при $\tau_1 < \tau_d < \tau_2$ – найбільшим. Замість малого C доцільно застосовувати діод, який пропускає робоче значення імпульсного струму, а для прискорення відновлення ПР – додаткову ланцюжок у вигляді фіксатора рівня $C_c R_c D_c$ ($R_c \ll R_n$, $C_c R_c \gg \tau_d$) з зарядної гілкою $R_3 D_3$.

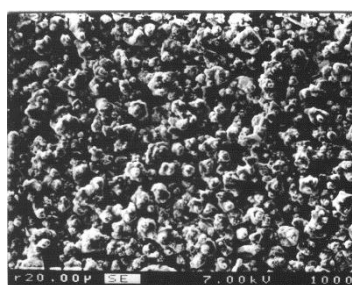
4.6 Висновки до розділу

5 ДОСЛІДЖЕННЯ З ТЕХНОЛОГІЇ ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ГЛОБУЛЯРНИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПЛАЗМОННИХ ЕФЕКТІВ

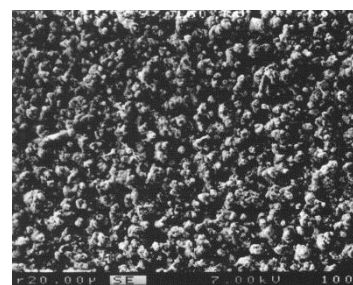
Для осадження масиву глобулярних наночастинок було застосоване магнетронне іонне розпилення [11], при якому нагрів конденсату і утворення металевих сферичних частинок-глобул цілком забезпечувався вибором режиму живлення магнетронного розряду і електричного потенціалу підкладки. Були проведені досліди по отриманню глобулоподібного конденсату індію за допомогою, магнетронного розпилення в режимі постійного та імпульсного струму. На рис.4.1 наведені фотографії конденсатів, отриманих при середній потужності розряду 130 Вт на катоді/мішені з індію діаметром 60 мм (постійний струм розряду становив 0,24 А, амплітуда імпульсного струму при будь-якій тривалості – 2,2 А). Як видно, при переході від режиму постійного струму до імпульсного і зменшенні тривалості імпульсів помітно знижується середній розмір глобул. Розмір глобул зменшувався також при напуску азоту в камеру осадження додатково до аргону. Для утворення глобул зовнішній підігрів підкладки не був потрібен.



а



б



в

Рисунок 4.1 – Глобулярні конденсати InN_x , отримані магнетронним розпиленням при потужності розряду 130 Вт (зйомка виконана за допомогою скануючого електронного мікроскопа "СЕМЕВАХ", мітка – 20 мкм):

а – при немодульованому живленні магнетронного розряду;

б – при тривалості імпульсів струму 300 мкс;

Змн	Апк	№ локум.	Пілпис	Дата

МРП. 171. 071.003 ПЗ

Апк

98

в – при тривалості імпульсів 30 мкс

5.2 Висновок до розділу

Проблеми виробництва плазмонних сонячних елементів не обмежуються тільки виготовленням ґратки з металевих наночастинок, є ще багато інших питань, які вимагають свого вирішення. Однак, знаючи можливості електровакуумних і плазмових технологій нанесення і нанорозмірної обробки тонких шарів матеріалів різної природи і структури, можна припустити, що ці технології будуть відігравати вирішальну роль у вирішенні даної проблеми. І в той же час слід сказати, що виробництво плазмонних фотоелектричних систем в цілому є новою і важливою задачею для наноінженерії і нанотехнології.

					МПП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Пілпис	Дата		99

ВИСНОВКИ

Сонячні батареї мають великий потенціал для майбутнього розвитку енергетичної галузі в виробництві побутових та промислових приладів. Існує велика кількість типів сонячних батарей, значні ресурси виділяються на вдосконалення існуючих методів і розробку нових. Кожен з запропонованих видів сонячних елементів має певні переваги та недоліки в використанні.

Серед представлених методів особливу увагу привертає застосування плазмонних наночастинок з благородних металів. Вони дозволяють підвищити ефективність тонкоплівкових, монокристалічних та органічних СЕ на 5 - 10 % [1, 8]. В залежності від способу розміщення металевих наночастинок в структурі СЕ залежить спосіб захоплення світла частинками. Найпростішим і найдешевшим методом реалізації в технологічному процесі є розміщення плазмонних частинок на поверхні фотоелемента.

Найбільш поширеними формами, якими користуються дослідники, є сфери та напівсфери. Плазмонний резонанс залежить від розмірів, форми і металу виготовлення наночастинок. В якості металу для фотоелементів видимого спектру поглинання найчастіше обирають золото або срібло.

У третій частині роботи було описано значення впливу діалектичної функції частинки на розсіювання та поглинання світла. На основі фізико-математичної моделі Друде-Лоренца поведінки наночастинок у вакуумі, побудована діелектрична функція, яка залежить від коефіцієнта деполяризації форми наночастинок. Було досліджено зміну частоти ЛППР, спектру поглинання, абсорбції та пропускання сонячного світла в залежності від різних сфероїдних форм. Також було досліджено залежність впливу відстані між частинками на потужність поглинання однієї наночастинок.

Аналізуючи теоретичний матеріал та на основі експериментальних досліджень можна сказати, що змінюючи форму наночастинок в процесі виробництва плазмонних СЕ, можна змінювати їх спектральні характеристики, без заміни структури фотоелемента та металу виготовлення самої наночастинок.

					МРП. 171. 071.003 ПЗ	Анк
Змн	Анк	№ локум.	Піліпис	Лата		100

Так у цьому дослідженні було встановлено, що при використанні сфероїдних форм наночастинок замість сферичних, максимум поглинання електромагнітних хвиль зміщується у довгохвильову частину спектру. Зменшення відстані між частинками призводить до підвищення абсорбції світла, проте як зазначають інші дослідження [37], спектр поглинання при цьому зміщується у червону область і підвищується виділення тепла системою в цілому. Дана методика розрахунку дає достатньо точні результати для частинок розмірами до 100 нм, але неврахування законів квантової електродинаміки зменшує точність. Отримані результати мають схожі висновки у порівнянні з іншими дослідницькими роботами [2, 8, 38].

Включення в структуру СЕ плазмонних частинок із Au, Ag, Cu і Al не повинно повести за собою складних технологічних змін у виробництві СЕ за рахунок розвинутої матеріальної бази. Основні зусилля дослідників в цьому напрямку направлені на пошук дешевших і ефективних способів нанесення наночастинок із благородних металів. До найпоширеніших методів створення плазмонної структури належать випаровування тонкої плівки в вакуумі та іонна імплантація.

Результати даної роботи можливо використати для подальших досліджень можливостей використання плазмонних частинок в СЕ.

					МП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
Змн	Арк	№ доквм	Пілпис	Дата		101

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кашкаров П.К., Казанский А.Г., Тонкопленочные солнечные элементы в прошлом и будущем. Элементы большой науки. 2013, № 12, с. 56.
2. Atwater H.A., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices // Nature Materials. 2010. Vol. 9. P. 205-213.
3. Kreibig U., Vollmer. M., Optical properties of Metal Clusters. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1995, P. 14.
4. Thomann I., Pinaud B., Plasmon Enhanced Solar-to-Fuel Energy Conversion. Nano Letter. 2011, Vol. 8. pp. 3440-3446.
5. Трошин П.А., Любовская Р. Н., Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития. Российские нанотехнологии. 2008, т. 3, № 5 - 6, с. 56.
6. Ораевский Л.Л., Ораевский Л.Н., О плазмонном резонансе в наночастицах эллипсоидальной формы. Квантовая электроника. 2002, 32, № 1, с. 79.
7. Sungjun In, Daniel R.M., Enhanced Light Trapping and Power Conversion Efficiency in Ultrathin Plasmonic Organic Solar Cells: A Coupled Optical- Electrical Multiphysics Study on the Effect of Nanoparticle Geometry. 2015, ACS Photonics, № 2, pp. 78-85.
8. Catchpole K., Polman, A., Plasmonic solar cells. Opt. Express. 2008, Vol. 16, pp. 21793-21800.
9. Gaponenko S. V., Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press. 1998, pp. 27-28.
10. Звездин К.А., Усков А.В.. Повышение эффективности органических солнечных элементов с помощью плазмонных наночастиц. Письма в журнал технической физики. 2013, Т. 39, Вып. 10, с. 6.
11. Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И. Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты // Прикладная физика. 2008. № 3. С. 34–52.

12. Stephan L., Mostafa A., Shape and size dependence of radiative, nonradiative and photothermal properties of gold nanocrystals. Int. Reviews in Physical Chemistry. 2000, Vol. 19, № 3, pp. 409—453.

13. Uhrenfeldt C., Hansen L., Effects of disc shape on plasmon enhanced optical absorption in solar cells. Proceedings of the 25th European PVSEC. 2010, P. 372.

14. С.А. Майер, Плазмоника теория и приложения. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2011, с. 74-88.

15. Hoppe H., Sariciftci N.S.6 Polymer solar cells. Adv. Polym. Sei. 2007, Vol. 12, P. 121.

16. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C., Plastic solar cells. Adv. Funct. Mater. 2001, Vol. 11, pp. 15-26.

17. Coakley K.M., McGehee M.D., Conjugated polymer photovoltaic cells. Chem. Mater. 2004, Vol. 16, pp. 4533^1542.

18. Janssen R.A.J., Hummelen J.C., Sariciftci N.S., Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. MRS Bulletin. 2005, Vol. 30, pp. 33-36.

19. Холленд. Л. Нанесение материалов в вакууме (аппаратура и технология). В кн.: Пленочная микроэлектроника. М.: Мир, 1968. - с. 240.

20. Kuzmichev A.I., Bevza O.N., Sidorenko S.B. The magnetron sputtering system with pulse-modulated power supply. In Proc. Int. Conf. "Plasma Physics and Plasma Technology". Minsk, 1997. - V. 4. - P. 718-720. Кузьмичев А.И. Импульсный модулятор для установок ионно-плазменной технологии. В кн.: Высокие технологии в промышленности России. Материалы 5-й Междунар. научно-техн. конф. Москва, 1999. -С. 165-169.

21. Денбновецкий С.В., Хипплер Р., Кузьмичев А.И., Куликовский В.Ю., Нисимов С.У., Сидоренко С.Б. Запаздывание возникновения разряда в импульсных магнетронных распылительных устройствах // Электроника и связь (Киев). - 2000. - № 8. - Т. 2. - С. 195-198

					МП. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
ЗМН	Арк	№ доквм.	Піліпис	Дата		103

22. Kuzmichev A.I., Kulikovskiy V.Yu., Sidorenko S.B. Pulsed gas discharge magnetrons for sputtering. Peculiarities of their operation. In Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chemistry. Prague, 1999. - V. 2. - P. 729-734.

23. Кузьмичев А.И. Переходные процессы в цепях питания импульсных распылительных систем // Труды Украинского Вакуумного об-ва. - 1995. - Т. 1. - С. 112-116.

24. Westwood W.D. Reactive Sputtering. In: Physics of thin films. Advances in research and development. Contemporary preparation techniques. Ed. M.H. Francombe, J.L. Vossen. - San Diego. USA: Academic Press, 1989. - P. 1-79.

25. Este G., Westwood W.D. A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates // J. Vac. Sci. Technol. - 1988. - V. A6. - № 3. - P. 1845-1848.

26. Schiller S., Goedicke K., Reschke J., Kirchhoff V., Schneider S., Milde F. Pulsed magnetron sputter technology // Surf. Coat. Technol. - 1993. - V. 61. - P. 331-337.

27. Belkind A., Freilich A., Scholl R. Using pulsed direct current power for reactive sputtering of Al_2O_3 // J. Vac. Sci. Technol. - 1999. - V. A17. - № 4. - P. 1934-1940.

28. Коваль Н.Н. Источники низкотемпературной плазмы и электронных пучков на основе дуговых разрядов низкого давления с полым анодом. Дис. в виде научн. докл. на соискание учен. степени докт. техн. наук. Томск, 2000. - 74 с.

29. Hill R. J., Nadel S. J. Coated glass. Applications and markets. - Fairfield, CA, USA: BOC Coating Technology, 1999. - 143 p.

30. Maniv S., Westwood W.D. Discharge characteristics for magnetron sputtering of Al in Ar and Ar/O₂ mixtures // J. Vac. Sci. Technol. - 1980. - V. 17. - № 3. - P. 743-751.

31. Nyaiesh A.R., Holland L. The dependence of deposition rate on power input for dc and rf magnetron sputtering // Vacuum. - 1981. - V. 31. - № 7.- P. 315-317.

32. Cormia R.L., Trumbly T.A., Andreson S. Method for coating a substrate. Пат США № 4 046 659, 06. 09. 1977. МКИ: Cl. C23C 15/00.

33. Advanced Energy®. Power supplies for leading-edge process technologies. - 4 p. MDX Sparc-le 20 Accessory. Product snapshot. - 4 p. MDX ASTRAL 20 kW bi-polar pulse power supply. - 1996. -6 p. ASTRAL Dual cathode pulser, 120 kW. - 1996. - 3 p.

34. Sellers J. ENI® Tech-Note. Asymmetric bipolar pulsed DC. The enabling technology for reactive PVD. 1996. - 8 p.

35. Belkind A., Freilich A., Scholl R. Using pulsed direct current power for reactive sputtering of Al_2O_3 // J. Vac. Sci. Technol. - 1999. - V. A17. - № 4. - P. 1934-1940.

36. Sproul W.D., Graham M.E., Wong M.S., Lopez S., Li D., Scholl R.A. Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings // J. Vac. Sci. Technol. - 1995. - V. A13. - № 3. - P. 1188-1191.

37. Villoson T.F., Johansen B., Investigation of ordered versus randomly distributed metallic light scatters for light coupling into silicon. Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress. 2012, P. 584.

38. Weichun Z., Qiang Li, A plasmon ruler based on nanoscale photothermal effect. 2013, Plasmonics, Vol. 8, № 1, pp. 79-84.

					МПІ. 171. 071.003 ПЗ	Арк.
ЗМН	Арк	№ док-м.	Підпис	Дата		105